AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des molécules

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre

L'UNIVERSITE DE LORRAINE ET L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES ET DE TECHNOLOGIE DE L'UNIVERSITE DE CARTHAGE

Présentée par

Amira DOGGAZ

DEFERRISATION DES EAUX PAR PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION : ETUDE DES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES ET REACTIONNELS IMPLIQUES

Soutenue publiquement le 11 octobre 2018 devant le jury composé de :

Rapporteurs:	M. Christophe VIAL	Professeur, Université Clermont Auvergne
	M. Khaled WALHA	Professeur FSS, Université de Sfax
Présidente du jury :	Mme. Annabelle COUVERT	Professeure, ENSCR
Examinatrices :	Mme. Latifa BOUSSELMI	Professeure Centre Rech. Tech. Eaux, Tunis
	Mme. Marie LE PAGE	Maître de Conférences ENSIC, Univ. Lorraine
Directeurs de thèse :	M. François LAPICQUE	DR-CNRS., Université de Lorraine
	M. Mohamed TLILI	Professeur Centre Rech. Tech. Eaux, Tunis
Membres invité :	M. Anis ATTOUR	Maître Assistant ISSTE, Université de Carthage

Remerciements

Je remercie Monsieur Laurant Falk directeur du LRGP et Monsieur Mohamed Ben Amor ex-directeur du CERTE de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et permis d'y développer ces travaux présentés dans ce mémoire.

Il est primordial pour moi d'exprimer aux Messieurs François LAPICQUE et Mohamed TLILI, mes directeurs de thèse, ma profonde reconnaissance pour l'encadrement. Ils ont eu souvent le temps de me conseiller dans mes travaux et de m'orienter sans oublier leur soutien pendant la thèse. Je leur remercie pour les connaissances scientifiques qu'ils m'ont transmises en brillant par leur gentillesse et leur générosité.

Je tiens à remercier Messieurs Christophe Vial et Khaled Walha pour avoir accepté de juger mon travail et sacrifier une partie de leur temps pour être rapporteurs de cette thèse et également à Madame Annabelle Couvert qui m'a fait l'honneur de juger mon travail en tant que présidente du jury de thèse.

Je remercie Madame Marie Le Page Mostefa de sa disponibilité, son aide précieux dans mes travaux de recherche et ses initiatives dans la correction de la thèse. Merci à elle et à Madame Latifa Bousselmi de me faire l'honneur d'être examinatrices de ma thèse.

Merci à Monsieur Anis Attour de m'avoir transmis les bonnes méthodes de travail et de son implication dans le projet de recherche.

J'aimerais remercier aussi Steve Pontvianne et Hichem Boughanmi pour leur disponibilité et leur aide dans mes travaux expérimentaux de thèse.

Cette recherche n'aurait pas été possible sans les financements du projet CMCU 15G1119 et de ministère Tunisien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Je tiens à rendre hommage à tous mes amis et collègues du LRGP et du CERTE que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de la période de thèse et qui ont su créer une ambiance amicale agréable.

Je souhaite remercier mes parents, mon frère et mes sœurs pour leur soutien infaillible et leur amour indéfectible. Je souhaite qu'ils trouvent ici la fierté d'avoir porté leur enfant et sœur jusqu'à la thèse de doctorat, et la reconnaissance des efforts et des sacrifices qu'ils ont consentis pour moi.

Enfin, Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à ces travaux.

Sommaire

Introduction générale…… 1

Chapitre I : Analyse bibliographique

I. Position du problème 4
I.1. Problèmes induits par la présence du fer dans l'eau 5
I.1.1. Dégâts matériels 5
I.1.2. Effets sur l'aspect de l'eau 5
I.1.3. Effets sur la santé 6
I.2. Cas des eaux ferrugineuses en Tunisie 6
II. Procédés d'élimination de l'élément fer 7
II.1. Méthode conventionnelle par oxydation/filtration 7
II.2. Méthodes non conventionnelles 8
III. Le procédé d'électrocoagulation 9
III.1. Historique 9
III.2 Principe de l'électrocoagulation 10
III.3. Réactions électrochimiques aux électrodes 11
III.4. Production de l'hydrogène 12
III.5. Quantité de métal dissoute et rendement faradique 13
III.6. Réactions en solution 14
III.7. La coagulation 14
III.8. Avantages et inconvénients de l'EC 15
IV. Effet des paramètres opératoires sur la performance de procédé EC 16
IV.1. Densité de courant 16
IV.2. pH de la solution 17
IV.3. Concentration initiale du polluant 17
IV.4. Conductivité 18
IV.5. Passivation et entartrage des électrodes 18
IV.6. Distance entre les électrodes 18
V. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du fer 19
VI. Mécanismes d'élimination des polluants par EC 20

VI.1 Métaux lourds 20
VI.2. Cas de l'ion Fe(II) 22
VII. Oxydation-précipitation du Fe(II) 23
VII.1. Cinétique d'oxydation du Fe(II) 24
VII.1.1 Effet du pH sur l'oxydation du Fe(II) 25
VII.1.2. Effet de l'alcalinité 27
VII.1.3. Effet de la force ionique et des ions étrangers 28
VII.2. Oxydation hétérogène 29
VIII. Adsorption du Fe(II) 31
IX. Synthèse 32

Chapitre II : Effet de $Al(OH)_3$ sur l'oxydation du Fe(II) en milieux aqueux

I. Introduction 34
II. Procédure expérimentale 35
II.1. Solutions de travail 35
II.2. Dispositif expérimental 37
II.3. Analyse du fer 37
III. Analyse thermodynamique 38
III.1. Spéciation de Fe(II) 38
III.2. Etat de saturation des solutions et des suspensions 41
IV. Etude cinétique de l'oxydation de Fe(II) ionique 43
IV.1. Essai type d'oxydation-précipitation 43
IV.2. Effet des ions chlorure et sulfate 45
IV.2.1. Ions chlorure 47
IV.2.2. Ions sulfate 48
IV.2.3. Discussion 49
IV.2.4. Simulation de la cinétique d'oxydation du Fe(II) ionique 51
IV.2.5. Contribution des espèces du Fe(II) dans l'oxydation du Fe(II) 54
V. Effet de $Al(OH)_3$ sur la cinétique d'oxydation de Fe(II) 56
V.1. Etude de l'adsorption du Fe(II) sur l'hydroxyde d'aluminium 57
V.1.1. Protocole expérimental 57
V.1.2. Effet du pH 57
V.1.3. Effet de la teneur en $Al(OH)_3$ 59

V.2. Oxydation du Fe(II) en présence de l'hydroxyde de Al (III) 60
V.2.1. Effet de $Al(OH)_3$ en milieu chlorure 61
V.2.2. Effet de $Al(OH)_3$ en milieu sulfate 62
V.2.3. Caractérisation des précipités 64
V.2.4. Discussion 65
VI. Conclusion 68

Chapitre III : Etude des mécanismes d'élimination du Fe(II) par électrocoagulation

I. Introduction 70
II. Procédures expérimentales 71
II.1 Unité d'électrocoagulation 71
II.2 Description du montage 72
II.3 Démarche expérimentale 74
II.4 Analyses du fer et de l'aluminium 75
III. Effet de la densité de courant 75
IV. Rôle de l'oxydation dans l'élimination du Fe(II) par EC 81
IV.1 Effet du pH sur la déferrisation par EC 81
IV.2. Déferrisation par EC en milieux anoxique et oxygéné 85
IV.2.1 Oxydation de Fe(II) ionique en phase liquide par l'oxygène de l'air en EC: prédiction par deux modèles cinétiques 89
a) Modèle de Pettine 89
b) Modèle de Morgan and Lahav 91
V. Caractérisation du solide 92
VI. Conclusion 93

Chapitre IV : Impact des milieux carbonatés sur la performance du procédé EC

I. Introduction 94
II. Démarche expérimentale 95
II.1 Calcul de la conductivité des solutions 95
II.2 Préparation des solutions carbonatées 96
III. Déferrisation en milieu carbonaté 98
III.1. Effet de la concentration de HCO_3^- 98

III.1.1. Effet des bicarbonates sur le pH interfacial 100
III.1.2. Effet des bicarbonates sur la teneur en fer(II) libre 101
III.2 Effet de la densité de courant 107
III.3. Caractérisation physico-chimique des précipités formés 110
IV. Effet de la présence du calcium 114
IV.1. Effet sur le rendement 114
IV.2 Effet sur la consommation énergétique 118
IV.3 Analyse des solides formés 119
V. Conclusion 122
Conclusion générale et perspectives……..……..……124

Liste des Figures

Chapitre I : Analyse bibliographique

Figure I-1 : Etat du fer dans l'eau 4

Figure I-2 : a) dépôt de tartre recueilli de conduite de distribution, b) Etat d'un réservoir d'eau ferrugineuse c) compteur d'eau entartré, Cap Bon, Tunisie..... 7

Figure I-3 : Schéma du principe du procédé d'électrocoagulation 11

Figure I-4 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium ..... ….14

Figure I-5 : Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électronégative..... ……15

Figure I-6 : Diagramme des espèces solubles des hydroxydes de fer en fonction du pH, ($[Fe(II)]_{Total} = 10^{-3}$ M)..... …26

Chapitre II : Effet de $Al(OH)_3$ sur l'oxydation du Fe(II) en milieux aqueux

Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode d'oxydation-précipitation de l'hydroxyde de fer par aération 37

Figure II-2 : Spéciation du Fe(II) dans les solutions (a) C4 et (b) S4 à pH 6-8 et à 25°C.....41

Figure II-3 : Evolution des coefficients de sursaturation de FeCO3 et Fe(OH)2 de la solution en fonction du pH……..……43

Figure II-4 : Evolution du (a) rendement d'élimination du Fe(II) (b) pH au cours du temps : solution……..43

Figure II-5 : Le diffractogramme aux rayons X du solide récupéré de la solution T……...44

Figure II-6 : Variation de ln(Fe(II)) en fonction du temps pour la solution..... 46

Figure II-7 : Variation du (a) rendement d'élimination de Fe(II) (b) Ln(Fe(II)) en fonction du temps pour les solutions T, C1, C2, C3, C4 46

Figure II-8 : Variation du (a) rendement d'élimination du Fe(II) et (b) ln((Fe(II)) en fonction du temps pour les solutions T, S1, S2, S3, S4 48

Figure II-9 : Valeurs de *k'* mesurées et calculées par les modèles de King, Santana-Casiano et al et Pham and Waite en milieu (a) chlorure (b) sulfate 54

Figure II-10 : Contribution des espèces de Fe(II) dans la vitesse apparente d'oxydation dans les deux milieux sulfate and chlorure…….....56

Figure II-11 : variation du coefficient de distribution K_d pour les deux suspensions CF2 et SF2 à différents pH (6,5 -7 - 7,5)..... 58

Figure II-12 : Coefficient de distribution des suspensions de chlorure à différentes concentrations de $Al(OH)_3$ (a) 207 mg/L, (b) 437 mg/L (c) 827 mg/L , pH = 6,5 et T = 25....60

Figure II-13 : Evolution de l'efficacité d'élimination de Fe(II) dans les suspensions CF 63

Figure II-14 : Comparaison de la variation de la constante de vitesse d'oxydation des milieux C et CF; pH = 6.5, T= 25°C 62

Figure II-15 : Evolution de l'efficacité d'élimination de Fe(II) dans les suspensions SF..... 63

Figure II-16 : Comparaison de la variation de la constante de vitesse d'oxydation des milieux S et SF; pH = 6.5, T= 25°C 64

Figure II-17 : Spectre infrarouge des solides récupérés à partir des suspensions CF4 et SF4..64

Figure II-18 : Diffractogramme du solide récupéré à partir de la suspension CF4…..……65

Figure II-19 : Fraction molaire de $Fe(OH)^+$ dans les milieux sulfate et chlorure à pH = 6,5 ...68

Chapitre III : Etude des mécanismes d'élimination du Fe(II) par électrocoagulation

Figure III-1 : Dispositif expérimental d'une unité à recirculation de traitement par électrocogulation. 72

Figure III-2 : Evolution de l'efficacité d'élimination du Fe(II) en fonction du temps pour les différentes densités de courants..... 76

Figure III-3 : (a) quantité d'énergie (kWh/m^3), (b) temps d'électrolyse (min), (d) [Al^{3+}] (mg/L), (c) pH final à la fin du traitement..... 77

Figure III-4 : Etat des électrodes : (A) cathode (B) anode 78

Figure III-5 : Variation du rendement faradique en fonction du temps pour différentes densités de courant 79

Figure III-6 : Evolution du rendement en fonction de la concentration d'aluminium dissous.. 79

Figure III-7 : Evolution de a) l'efficacité d'élimination du Fe(II) et b) du pH de la solution au cours du traitement à différent pH_i……82

Figure III-8 : Fe(II) résiduel à différent pHi ……...……..……...84

Figure III-9 : Variation du rendement de déferrisation et du pH en fonction du temps avec la densité de courant, l'atmosphère gazeux et la présence du Fe(II) 86

Figure III-10 : Solution verdâtre récupérée à la fin d'un essai EC en milieu anoxique avec i = 1 mA/cm^2..... 87

Figure III-11 : Evolution du a) RE(%) b) ΔO_2 au cours du traitement de Fe(II) à différentes densités de courant 88

Figure III-12 : Variation de ΔO_2 vs ΔFe(II) pour différentes densités de courant 88

Figure III-13 : Evolution de la fraction oxydée de Fe(II), calculée par le modèle de Pettine, et profil expérimental du pH en fonction du temps..... 90

Figure III-14 : Evolution de la fraction oxydée de Fe(II) calculée par les deux modèles de Pettine et Morgan and Lahav..... 92

Figure III-15 : Diffractogramme RX du précipité récupéré d'une solution traité avec i = 2,5 mA/cm² en milieu oxygéné à T = 20°C 92

Chapitre IV : Impact des milieux carbonatés sur la performance du procédé EC

Figure IV-1 : Diagramme de prédominance, en fonction de pH, des différentes formes de carbonate en solution à 25°C 97

Figure IV-2 : Evolution du rendement d'élimination RE(%) pour différentes concentration des ions hydrogénocarbonates en fonction du temps à 1,5 mA/cm² 99

Figure IV-3 : Evolution du pH de la solution à i = 1,5 mA/cm^2 pour différentes concentration des ions hydrogénocarbonate en fonction du temps 100

Figure IV-4 : profil du pH local dans la cellule électrochimique d'une eau pure par convection à i = 1,5 mA/cm² 101

Figure IV-5 : Evolution du fer libre en fonction de la teneur en HCO_3^- à pH 6 et 8 102

Figure IV-6 : Evolution du coefficient de sursaturation en fonction du pH pour les différentes solutions N 103

Figure IV-7 : Evolution de a) la quantité de Al^{3+} dissous b) Φ Al c) RE(%) vs temps [Al^{3+}] ..... ……104

Figure IV-8 : Evolution de a) la tension de la cellule et b) l'énergie consommée en fonction du temps pour la série des solutions N à i = 1,5 mA/cm² 106

Figure IV-9 : Evolution du rapport Fe(II) éliminé/ Al(III) dissous pour les différentes solutions N 107

Figure IV-10 : Evolution de a) rendement de déferrisation pour N0 et N2, b) ΔRE(N0-N2) à différentes densités de courant (0,5 - 1,5 - 2,5 mA/cm²) 108

Figure IV-11 : Evolution du rapport Fe(II) éliminé/Al(III) en fonction du temps pour différentes densités de courant 109

Figure IV-12 : Variation du rendement faradique des solutions N0 et N2 à différentes densités de courant (0,5 - 1,5 - 2,5 mA/cm²) 110

Figure IV-13 : Aspect des électrodes après traitement d'une solution contenant des ions hydrogénocarbonate 110

Figure IV-14 : Analyse MEB-EDX du précipité anodique 111

Figure IV-15 : Diffractogramme des rayons X du précipité formé a) sur l'anode b) sur la cathode en présence des ions hydrogénocarbonates..... 112

Figure IV-16 : comparaison des RE(%) des solutions N2 et CA pour le premier essai.....115

Figure IV-17 : Evolution de la concentration en Al^{3+} dissous pour les solutions N2 et CA (1^{er} essai) en fonction du temps 116

Figure IV-18 : Evolution du RE(%) et de la quantité de Al dissous en fonction du temps pour la solution à i = 1,5 mA/cm² 117

Figure IV-19 : Evolution du RE(%) et de la quantité de Al dissous en fonction du temps (solution CA, 1,5 mA/cm²)..... 118

Figure IV-20 : Aspect des électrodes à la fin du traitement de la solution CA..... 119

Figure IV-21 : Diffractogramme RX du dépôt anodique pour la solution CA 120

Figure IV-22 : Analyse MEB-EDX du précipité cathodique pour la solution CA…….....121

Figure IV-23 : Diffractogramme RX du dépôt cathodique pour la solution CA……122

Liste des Tableaux

Chapitre I : Analyse bibliographique

Tableau I-1 : différentes variétés des oxyhydroxydes 24

Chapitre II : Effet de $Al(OH)_3$ sur l'oxydation du Fe(II) en milieux aqueux

Tableau II-1 : composition chimique des solutions de travail 36

Tableau II-2 : constantes thermodynamiques utilisées pour la spéciation de Fe(II) 39

Tableau II-3 : Coefficients de saturation de la sidérite et du $Fe(OH)_2$ pour les différents milieux étudiés 42

Tableau II-4 : constantes de vitesse *k'* des solutions C 47

Tableau II-5 : constantes de vitesse *k'* des solution S……..48

Tableau II-6 : Fractions molaires des espèces prédominantes et des espèces réactives dans les deux milieux chlorure et sulfate……50

Tableau II-7 : constantes de vitesse d'oxydation apparentes des espèces de Fe(II) selon la littérature, T=25°C et I = 0 M…….....52

Tableau II-8 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) obtenues par cette étude et par les modèles de (1) Santana-Casiano (2004) (2) King (1998) (3) Pham and Whaite (2008)……53

Tableau II-9 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) dans les suspensions CF 61

Tableau II-10 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) dans les suspensions SF 63

Chapitre III : Etude des mécanismes d'élimination du Fe(II) par électrocoagulation

Tableau III-1 : Conditions d'une déferrisation maximale pour différentes densités de courant 78

Tableau III-2 : Fractions des espèces de Fe(II) et RE % par oxydation-précipitation en fonction of pH_i ……..83

Chapitre IV : Impact des milieux carbonatés sur la performance du procédé EC

Tableau IV-1 : Valeurs de λ_0, A et B à 25°C. 96

Tableau IV-2 : composition chimique des solutions étudiée en milieu carbonate en absence de calcium……...……...98

Tableau IV-3 : Composition chimique des solutions N2 et CA..... 114

Tableau IV-4 : RE(%) et énergie consommée lors du 1er et du 4ème essai dans les deux milieux avec et sans calcium……....119

INTRODUCTION GENERALE

Les besoins en eau augmentent régulièrement avec l'accroissement démographique et l'industrialisation de nombreux pays émergents. Cependant, une mauvaise répartition des ressources dans le monde outre la pollution continue naturelle ou provoquée par différentes activités (agricoles, d'élevage, minières et industrielles ou urbaines) rend l'accès à l'eau difficile. C'est le cas de la Tunisie qui souffre d'un stress hydrique avec un volume actuel de ressources disponibles de 467 m^3 par habitant et par an ; valeur au-dessous du seuil de pénurie fixé par le FAO[(1)] à 500 m^3.

Représentant environ 50% des ressources en eaux en Tunisie, les eaux souterraines, généralement exemptes de pollution organique et microbiologique, sont dans certains cas soit saumâtres soit contaminées par des éléments indésirables (métaux lourds, nitrates, phosphates, fluorures, etc). Ces eaux sont exploitées en tant que sources non conventionnelles pour l'alimentation en eau potable après traitement. Le volume d'eau dessalé et déferrisé a atteint 27,6 et 9,7 Mm^3 en 2016, respectivement. Une augmentation de 19,6 % du volume d'eau traitée pour sa déferrisation est enregistrée par rapport à l'année 2015 (SONEDE, 2016). L'origine du fer dans ces eaux est purement d'origine naturelle.

L'eau stockée au niveau des nappes, contient plusieurs minéraux suite à la dissolution des roches des couches géologiques traversées. Au-delà d'une certaine teneur, certains des éléments contenus dans l'eau, tel que le fer, altèrent considérablement sa qualité. La présence de cet élément à l'état ionique cause des difficultés d'exploitation de plusieurs nappes phréatiques (Hamdouni, 2017 ; Mejri, 2017). De manière générale, sa teneur dans les eaux naturelles est faible (< 4 mg/L), mais, dans certains cas elle peut atteindre 15 mg/L (Ellis et al, 2000) voire 80 mg/L (Andersson and Johanssan, 2002).

En tant qu'élément nutritionnel pour l'homme, le fer ferreux est décrit par la JECFA[(2)] comme ayant une valeur d'environ

2 mg/L de fer ferreux dans l'eau de boisson, concentration qui ne constitue pas de danger pour la santé. Cependant, lorsque la concentration du fer ferreux dépasse en fait environ 0,3 mg/L, au contact de l'oxygène de l'air celui-ci s'oxyde pour former des oxyhydroxydes insolubles de couleur rouille, ce qui provoque des problèmes d'ordre esthétique et organoleptique (OMS[(3)], 2017). En outre, ces précipités de fer sont néfastes aux systèmes de traitement et d'exploitation des eaux et présentent un risque potentiel de colmatage des membranes dans les

[1] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
[2] Comité mixte FAO/OMS d'experts des Additifs alimentaires
[3] Organisation Mondiale de la Santé

stations de traitement membranaire. De ce fait, bien qu'aucune valeur guide n'a été proposée par l'OMS pour l'eau potable, la norme de l'Union Européenne de 1998 (98/83/EC) recommande une valeur de 0,2 mg/L.

Plusieurs technologies ont été développées pour le traitement du fer en vue de son élimination de différents milieux aqueux. Outre le procédé conventionnel qui repose sur l'oxydation du fer ferreux par l'oxygène de l'air et sa précipitation sous forme d'hydroxydes ferriques suivie d'une filtration, plusieurs autres technologies ont été développées. Parmi ces techniques nous citons l'adsorption sur charbon actif, bentonite, la carbonatation par portlandite, l'échange d'ions, l'oxydation par ozonation ou chloration, etc.

La technique d'électrocoagulation (EC), également un procédé de traitement non conventionnel des eaux, a été déjà évalué d'une façon très positive dans le traitement d'un large spectre de polluants : métaux lourds, matière organique, colorant, minéraux, etc. Cette technique consiste à créer des flocs d'hydroxydes métalliques par électro-dissolution d'une anode soluble (généralement le fer ou l'aluminium) et à produire des ions hydroxydes par la cathode suite à l'application d'un courant électrique. La plupart des travaux exploitant cette technique se sont intéressés aux conditions optimales de fonctionnement du procédé pour traiter un effluent donné avec un coût énergétique modéré. De point de vue mécanismes de dépollution, ils sont variés et dépendent de nombreux paramètres dont le plus important est la nature du polluant. Pour le cas des ions métalliques, les phénomènes impliqués sont le plus souvent l'adsorption sur les flocs formés, la co-précipitation et la précipitation. Appliquée à l'élimination du fer, l'EC reste une technique peu étudiée.

L'instabilité de la forme divalente du fer en contact avec l'oxygène rend le processus d'élimination par EC complexe par rapport à d'autres cations métalliques tels que le zinc et le cuivre. Les travaux publiés au courant de la dernière décennie avancent que l'élimination du fer est effectuée par adsorption sur les flocs. Cependant, plusieurs autres phénomènes physico-chimiques liés à la composition chimique de l'eau et aux paramètres de fonctionnement du système pourraient également avoir lieu et influencent le traitement tels que l'oxydation et la précipitation. D'autres phénomènes qui pourraient aussi intervenir sur le rendement de la déferrisation par EC comme la corrosion, l'entartrage et la passivation des électrodes n'ont pas aussi été bien abordés dans la littérature. C'est dans ce cadre que s'intègre la présente étude. Les objectifs de cette thèse s'inscrivent donc dans une stratégie d'une meilleure compréhension des différents mécanismes intervenant lors de traitement

d'une eau ferrugineuse par EC et d'une évaluation de la performance du procédé en fonction de la composition du milieu réactionnel.

Ce travail s'articule en quatre parties. La première présente, sous forme d'étude bibliographique, le contexte scientifique dont dépend la réalisation de ces travaux de thèse. En deuxième partie, une étude approfondie de la cinétique d'oxydation du Fe(II) par voie chimique a été élaborée. L'effet de la composition ionique du milieu ainsi que le rôle du floc $Al(OH)_3$ sur la vitesse de la réaction d'oxydation du fer ferreux a été également évalué. Différents modèles cinétiques ont été ainsi appliqués afin de mieux caractériser la réaction dans différents milieux étudiés. Sur la base des résultats de cette étude, une troisième partie a été conçue pour investiguer les différents mécanismes qui pourront être impliqués lors de la déferrisation par EC afin d'estimer la contribution de chaque réaction dans le processus global d'élimination. Etant donné que les ions hydrogénocarbonate et calcium sont des constituants majeurs des eaux naturelles, la 4ème partie de la thèse est dédiée à l'étude de leur effet sur la performance du procédé EC pendant la déferrisation. Connus par leur effet indésirable de passivation des électrodes, le rôle exact que jouent ces ions est mal discuté dans la littérature d'où l'intérêt de cette dernière partie. Un résumé sur l'ensemble des travaux de la thèse ainsi qu'une évaluation de la rentabilité du procédé en termes de conditions opératoires et de composition chimique seront l'objet de la conclusion générale.

CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Position du problème

Les eaux souterraines sont généralement une source naturelle privilégiée pour l'approvisionnement en eau étant donnée sa bonne qualité et répondant aux exigences des exploitants, notamment pour l'eau de boisson. Ainsi, ce bénéfice réduit le besoin en traitement et donc les surcoûts à dépenser pour le développement des systèmes de traitement. Cependant, certaines de ces sources d'eau présentent des problèmes qui altèrent cette bonne qualité. Ils sont liés à la dureté, à la salinité et à la concentration élevée en fer, mises à part certaines substances organiques ou minérales tels que (Mn^{2+}, As^{3+}, NO_3^-…). S'il n'y a pas de sources de substitution, le traitement de ces eaux devient incontournable.

La présence du fer est associée essentiellement à la dissolution des roches et des minéraux contenant le fer, principalement les oxydes (magnétite, hématite, limonite), les sulfures (pyrite), les carbonates (sidérite) et les silicates (pyroxènes, amphiboles, biotites et olivines) en présence d'agents réducteurs comme la matière organique et le sulfure d'hydrogène (O'Connor, 1971; Hem, 1989). En outre, les systèmes de distribution peuvent être constitués de plusieurs composantes en matériaux à base de fer ; la corrosion peut donc jouer un rôle dans la contamination de ces eaux par cet élément. Dans l'eau, le fer peut ainsi se présenter sous différentes formes : libre, complexé ou précipité (figure I-1).

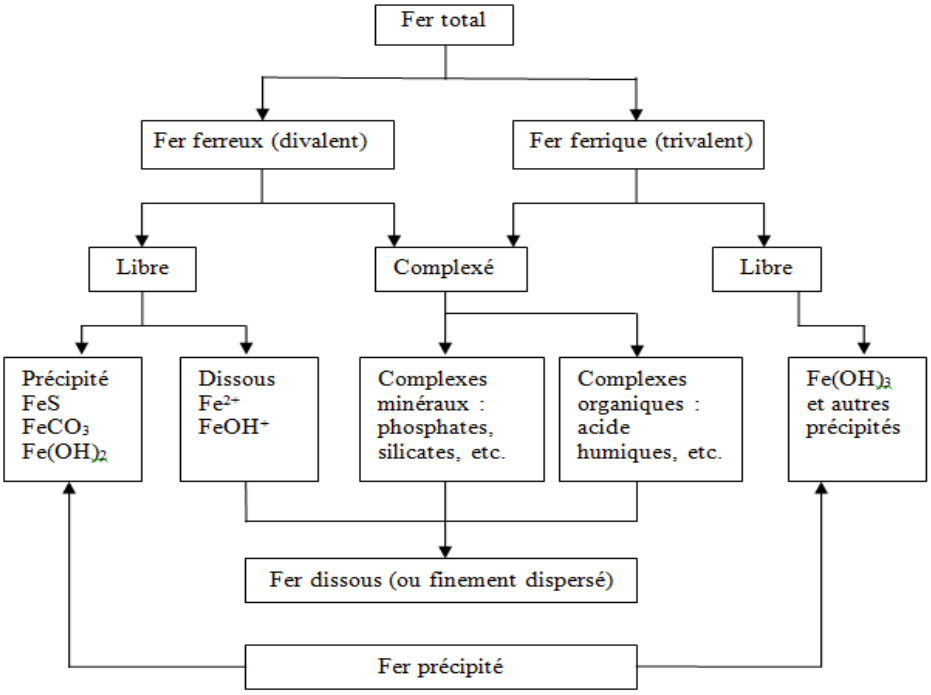


Figure I-1 : Etat du fer dans l'eau (Degrémont, 1989)

- Le fer ferreux (eau claire) : C'est la forme divalente du fer, Fe^{2+}, qui, en absence d'oxygène (tel que dans les puits profonds), reste sous sa forme dissoute et ne s'oxyde pas ce qui garde l'aspect clair et incolore de l'eau.
- Le fer ferrique (eau rouge) : Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère de l'air, le fer ferreux commence à s'oxyder et des particules de couleur brune rougeâtre au noir commencent à se former (oxyhydroxydes). Ce sédiment de la forme ferrique du fer est insoluble dans l'eau.
- Le fer organique : Le fer organique peut se combiner avec différentes matières organiques naturelles et exister en tant que complexe. Cette forme organique de fer peut être rencontrée dans les puits peu profonds et dans les eaux de surface ; il est généralement de couleur jaune ou brune.

I.1. Problèmes induits par la présence du fer dans l'eau

I.1.1. Dégâts matériels

Le fer passant dans le système de distribution peut promouvoir la croissance des ferrobactéries, des microorganismes qui apportent leur énergie de l'oxydation de Fe(II) en Fe(III). Une couche de quelques centimètres peut être observée dans les circuits de distribution d'eau. Ces accumulations constituées du fer hydraté et des bactéries, conduit au colmatage des canalisations ce qui réduit la capacité hydraulique et augmente les pertes de charge et donc la demande en énergie exigée pour délivrer l'eau à une certaine vitesse d'écoulement (Sharma et al, 2001). D'autre part, la présence de fer à des teneurs supérieures à 10 ppb peut engendrer de graves problèmes de colmatage des membranes quand il s'agit de dessalement par osmose inverse.

I.1.2. Effets sur l'aspect de l'eau

La présence du fer en concentration supérieure à 0,3 mg/L nuit aux qualités organoleptiques de l'eau. Elle lui donne un goût métallique ou amer, rendant l'eau désagréable à la consommation. En effet, le goût des boissons, comme le thé et le café, peut aussi être affecté. Par ailleurs, sa précipitation sous forme de $Fe(OH)_3$ altère son apparence, entraînant une turbidité de couleur jaune-marron. Ces particules en se développant, provoquent des tâches sur le linge et les éléments sanitaires en porcelaine, les vaisselles et même les verreries (Stegpniak et al, 2008).

I.1.3. Effets sur la santé

Le fer est un oligoélément indispensable au bon fonctionnement du métabolisme de l'organisme humain et de tout autre organisme vivant. Les besoins nutritionnels journalier en fer de l'être humain sont entre 10 et 20 mg selon le sexe et l'âge. Cependant, l'ingestion de grandes quantités de fer peut entraîner une hémochromatose primitive (mauvaise régulation de l'absorption du fer par l'intestin) et même une cancérisation hépatique (Jefferson et al, 2010). De plus, les précipités d'hydroxyde ferrique formés peuvent générer des dérivés toxiques et développer différents symptômes telles que infection, néoplasie, cardiomyopathie, arthropathie et divers troubles du système endocrinien et neurodégénératif chez l'homme (Weinberg et Geoffrey, 1995)

I.2. Cas des eaux ferrugineuses en Tunisie

En Tunisie, certaines eaux présentent un caractère très dur et ferrugineux. Le diagnostic de certains circuits de distribution au nord du pays tels que ceux alimentés par les forages de Dar Chichou et Azmour à Menzel Temim, le forage Souar à Zaghouan et le forage Oushteta à Béja pour l'approvisionnement en eau potable, a montré que la teneur en fer dépasse la valeur de 0,3 mg/L (Mejri, 2017, Hamdouni, 2017). Les teneurs en fer enregistrées ont été de l'ordre de 1 à 2 mg/L. Dans les eaux géothermales de la région d'El Hamma au sud de la Tunisie, la quantité du fer peut atteindre 4,7 mg/L (Walha, 1999).

L'exploitation inévitable des sources d'eau ferrugineuse et/ou dure met le système de distribution face à d'épineux problèmes qui se manifestent essentiellement par la dégradation de la qualité organoleptique de l'eau et par le bouchage des conduites, la détérioration des compteurs d'eau chez les consommateurs. La figure I-2 présente des photos qui ont été prises de différents circuits de distribution d'eau de la Société Nationale d'Exploitation et de Distribution des Eaux (SONEDE) dans la région du Cap Bon. Les photos a) et c) montrent du tartre prélevé respectivement de la conduite de distribution et dans le compteur d'eau. Il s'agit de $CaCO_3$ avec une fraction de l'hydroxyde de Fe(III). La photo b) illustre la présence du fer qui s'oxyde et précipite sur les parois externes du réservoir quand l'eau déborde.

Le traitement de ces eaux en vue de l'abattement du fer était donc une obligation avant distribution. Pour cela, la SONEDE exploite généralement la méthode conventionnelle de traitement par oxydation à l'air du fer(II) suivie d'une filtration pour traiter environ 10 Mm^3/an. Ce procédé présente, comme on va le voir dans les paragraphes suivants, certains

inconvénients. Penser à d'autres alternatives pour surmonter les défaillances du système conventionnel devient donc une nécessité.



a **b** **c**

Figure I-2 : a) dépôt de tartre recueilli de conduite de distribution, b) Etat d'un réservoir d'eau ferrugineuse c) compteur d'eau entartré, Cap Bon, Tunisie (Mejri, 2017)

II. Procédés d'élimination de l'élément fer

Pour remédier aux problèmes liés à la présence du fer dans l'eau, le recours à des procédés de traitement alternatif est indispensable. Ci-dessous un aperçu général sur quelques méthodes de déferrisation sera présenté.

II.1. Méthode conventionnelle par oxydation/filtration

La méthode la plus fréquemment adoptée dans les systèmes de traitement de fer est l'oxydation suivie d'une filtration. Elle consiste en une transformation du fer (II) en fer (III) en utilisant un agent oxydant tels que l'oxygène, le dioxyde de chlore, le permanganate de potassium ou encore l'ozone. Chaque méthode relative à un agent oxydant présente des avantages et des inconvénients. Néanmoins, l'oxygène de l'air demeure la méthode la plus utilisée pour provoquer l'oxydation en raison de son faible coût.

Cette méthode consiste à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} qui précipite sous forme d'hydroxyde de fer (III) insoluble. Après floculation/décantation, les particules d'hydroxyde sont filtrées à travers un filtre à sable (Sharma, 2005). Plusieurs études ont montré que l'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs autres facteurs tels que le pH, la teneur en fer et en oxygène dissous, et de la présence ou non de la matière organique (Stumm et Lee, 1961 ; Gosh and O'Connor, 1966). Il suffit parfois que l'une des conditions de traitement ne soit pas respectée pour que l'oxydation ne soit pas totale et que le traitement ne soit pas efficace.

Actuellement, la SONEDE exploite des filtres à sables en aval d'un système d'aération d'eau afin d'éliminer le fer contenu dans les eaux de distribution, ou dans les eaux d'alimentation de

station de dessalement par osmose inverse. L'inconvénient de cette méthode réside dans la sédimentation progressive des grains de sable par les hydroxydes de Fe(III) et la formation de $CaCO_3$. En effet, l'aération entraine l'augmentation du pH suite au dégazage du CO_2 dissous ; le pH d'équilibre du système calco-carbonique se trouve déplacé (CO_2-H_2O-$CaCO_3$) et l'eau devient entartrante. L'entretien de ces filtres est une opération lourde à gérer nécessitant des interventions fréquentes.

II.2. Méthodes non conventionnelles

Echange d'ions : Le fer présent dans les eaux souterraines peut réagir avec le CO_2 et les HCO_3^- pour former un complexe de bicarbonate de fer. Cette forme est efficacement éliminée avec une résine échangeuse d'ions pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

Procédé membranaire : Il existe différents procédés de filtrations classés selon la taille des pores des membranes: microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) et nanofiltration (NF). Concernant la déferrisation des eaux naturelles, l'ultrafiltration est le procédé de séparation le plus exploité en raison de sa rentabilité et sa simplicité. Bien que ce procédé ait montré une certaine performance, il présent toujours un problème de colmatage quand il s'agit de la déferrisation (Choo et al, 2005).

Adsorption : Le fer (II) présent dans les eaux souterraines est éliminé en condition anoxique par adsorption sur la surface du milieu filtrant (Sharma, 2001). Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants tel que le charbon actif qui permet l'adsorption physique à sa surface sous l'action des forces de Van der Waals. Il a été rapporté également que les matériaux à base de carbonate de calcium ont un grand potentiel pour éliminer le fer ferreux (Mettler et al, 2009). Les mécanismes de l'adsorption seront détaillés ultérieurement.

Traitement biologique : L'élimination biologique du fer dépend principalement des activités de microorganismes qui, dans des conditions bien déterminées, ont la propriété de provoquer l'oxydation du fer dissous. Le fer trivalent rendu insoluble sous forme d'hydroxyde est ensuite stocké dans des sécrétions de ces bactéries. Les bactéries d'oxydation de fer sont très répandues dans les lacs, les bassins, les dépôts sédimentaires et le sol.

En conclusion, de nombreux procédés de traitement ont été développés pour la déferrisation des eaux. Chacun d'entre eux présente des avantages et des inconvénients. Parmi ces différents procédés, l'aération ou l'oxydation chimique suivie d'une filtration sur sable est la plus largement utilisée (O'Connor 1971; Salvato 1992; Twort et al 1994;. Sommerfeld 1999;

Azher et al, 2008). Ce procédé, qui présentent plusieurs inconvénients surtout quand il s'agit des eaux entartrantes, est aussi utilisé dans plusieurs installations de prétraitement des eaux potables, d'irrigation et destinées au dessalement en Tunisie.

Comme alternative à ce dernier procédé classique, la présente étude s'intéresse au procédé de l'électrocoagulation. Le peu de travaux qui se sont focalisés sur cette technique montrent qu'elle pourrait être une alternative prometteuse pour le cas de l'abattement de fer dans l'eau (Gosh et al, 2008 ; Vasudevan et al, 2009). Cependant, le mécanisme de son élimination au moyen de ce procédé reste mal connu. Alors que, la maitrise et la bonne optimisation du procédé passe par une meilleure compréhension des phénomènes qui se manifestent dans le système pendant le traitement.

III. Le procédé d'électrocoagulation

Le processus électrocoagulation (EC) est un moyen électrochimique permettant d'introduire des coagulants en vue d'éliminer les solides en suspensions, les matières colloïdales, les métaux, ainsi que d'autres solides dans les eaux naturelles et les eaux usées.

III.1. Historique

Le premier document rapportant l'utilisation de l'électrocoagulation pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (Picard, 2000) qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux urbaines polluées. En 1909, l'EC constituée d'électrodes en aluminium et en fer a été brevetée aux USA (Holt, 2002). Les investissements en capital relativement importantes et l'élévation des coûts étaient les principales contraintes de l'application de cette technologie. Pendant les années 70 et 80 du XX^{ème} siècle, les recherches sur l'EC commencent à se développer avec un intérêt de son application au traitement de différents types d'eau. Néanmoins, cette technique reste peu développée en raison de l'évolution d'autres procédés exigeant un coût plus faible. L'électrocoagulation a actuellement regagné de l'importance avec des besoins croissants en eau et des réglementations environnementaux strictes. Plusieurs auteurs se sont ainsi intéressés à comprendre les principes de l'EC, à étudier les paramètres d'influence en les optimisant afin de minimiser la demande en énergie et d'obtenir le traitement le plus économique (Gosh et al, 2008 ; Attour et al, 2014).

Par rapport aux autres procédés (coagulation chimique, échanges d'ions, adsorption..), l'efficacité de l'EC a déjà été évaluée de façon très positive pour le traitement d'un large

spectre de polluants : polluants organiques, métaux lourds, colorants, minéraux, demande chimique en oxygène DCO, demande biologique en oxygène DBO, matière en suspensions MES… (Khemis, 2005 ; Kobya et al, 2006 ; Benhadji et al, 2011 ; Brahmia et al, 2014). Plusieurs études ont été menées sur le traitement des effluents industriels ou synthétiques chargés en métaux lourds. Le travail de Benhadji et al (2011) sur l'élimination du chrome d'un effluent de tannerie a montré que plus que 90% de cet élément a été éliminé dans des conditions optimales. Brahmi et al, (2014) ont étudié l'élimination du zinc des eaux usées issues de la fabrication du phosphate tunisien. Une efficacité d'élimination pratiquement égale à 100% a été obtenue après un temps d'électrolyse très court (5 min) et avec une consommation énergétique faible (1,02 kWh/m^3). Une étude développée sur l'élimination du nickel des eaux synthétiques a également montré un taux d'élimination élevé qui atteint 99,9% avec un réacteur en mode continu (Lu et al, 2015).

La technologie de l'EC a été également utilisée pour la potabilisation des eaux. Malakootian et al (2010) se sont intéressés à l'abattement de la dureté de l'eau potable. L'efficacité maximale a atteint 98,2% et 97,4% en calcium et en dureté totale respectivement. De même, le traitement de l'eau potable contenant l'arsenic en utilisant des électrodes en aluminium a révélé une efficacité de 95,7% (Kobya et al, 2011). Un taux d'élimination un peu plus faible correspondant à 93,5 % a été obtenu avec des électrodes en fer.

Cette technique s'est aussi avérée efficace pour la déferrisation des eaux naturelles ou usées (Gosh et al, 2008). Une recherche bibliographique sur le traitement de ce polluant par EC sera présentée dans les paragraphes suivants.

III.2. Principe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques. L'action directe d'un champ électrique sur une eau permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation. En effet, le champ électrique permet de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre. L'utilisation des électrodes (généralement en fer ou en aluminium) permet de faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante. Ces flocs sont responsables de l'agrégation et de la précipitation des particules en suspension ainsi que de l'adsorption simultanée des contaminants dissous. Les bulles d'hydrogène formées suite à la réduction de

l'eau permettent la flottation des particules des polluants vers le haut de la solution (Gosh et al, 2008). A de faibles courants, ces particules sont éliminées par sédimentation plutôt que par flottation (Chaturvedi and Dave, 2012). Le principe général du procédé est illustré par le schéma de la figure I-3.

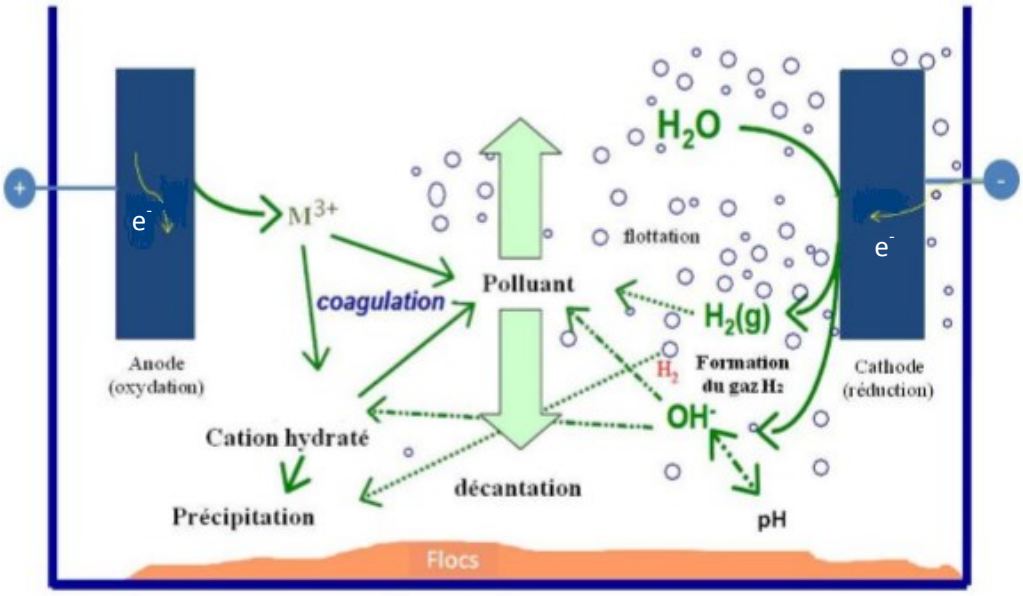


Figure I-3 : Schéma du principe du procédé d'électrocoagulation (Zodi, 2012)

En général et en fonction de la nature du polluant certains des différentes étapes suivantes sont impliquées dans un traitement par EC (Can et al 2003 ; Al Aji, 2012) :

- Production des ions métalliques par électro-dissolution de l'anode, et génération du gaz H_2 et des ions hydroxyde à la cathode.
- Déstabilisation des polluants et des particules des suspensions.
- Formation des agrégats des phases déstabilisés et leur coagulation dans l'eau sous forme de flocs.
- Réactions chimiques et électroctrochimiques promouvant la réduction des ions métalliques à la surface de la cathode.
- Elimination des polluants par sédimentation ou électroflotation après séparation de la phase aqueuse.

III.3. Réactions électrochimiques aux électrodes

Les électrodes en aluminium et en fer sont les plus fréquemment utilisées en raison de leur forme ionique trivalente procurant les avantages des propriétés coagulantes des ions multivalents. Lors de cette étude, des électrodes en aluminium seulement seront utilisées.

A l'anode

La principale réaction se produisant à l'anode est l'oxydation de l'électrode qui consiste à un passage de l'aluminium de son état solide à son état ionique selon la réaction suivante :

$$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \qquad \text{(R I-1)}$$

A la cathode

La réduction de l'eau qui produit des hydroxydes et l'évolution de l'hydrogène :

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad \text{(R I-2)}$$

L'augmentation importante du pH au voisinage de la cathode, entraine sa corrosion par l'eau (Mouedhen et al, 2009) :

$$2Al_{(s)} + 6H_2O_{(l)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2Al(OH)_4{}^-_{(aq)} + 3H_{2(g)} \qquad \text{(R I-3)}$$

III.4. Production de l'hydrogène

L'hydrogène dégagé a deux sources de production: l'électrolyse de l'eau (R I-2) et la corrosion (R I-3). Ainsi, la quantité d'hydrogène total produite en nombre de mole s'écrit comme la somme de deux contributions (Piccard et al, 2000):

$$n_{H_2}(total) = n_{H_2,corr} + n_{H_2,el} \qquad \text{(Eq I-1)}$$

Ce dégagement de gaz se présente sous forme de bulles ayant un diamètre compris entre 20 et 100 µm (Essadki, 2007) et pouvant s'adsorber sur les espèces floculées ce qui permet leur flottation. L'électroflottation peut avoir lieu si la densité des bulles de H_2 produites à la cathode est suffisamment élevée ; une densité de courant élevée produit une densité des bulles importante conduisant à un grand flux de particules des polluants transportés vers le haut de la solution. Par contre, une faible densité de courant appliquée contribue à une faible densité de bulles de H_2 produites, et dans ce cas la flottation est peu importante. Dans ce cas de faible flux, la sédimentation domine (Holt et al, 2002). En plus de ce rôle, les bulles d'hydrogène permettent l'agitation du milieu et réduisent la formation des dépôts sur la cathode qui diminuent l'efficacité du traitement (Khemis et al, 2005).

La bibliographie sur l'hydrogène formé au cours de l'EC est peu abondante. Quelques travaux se sont intéressés à la valorisation du gaz H_2 et son apport en énergie (Piccard et al 2000 ; Phalakornkule et al 2010 ; Lakchmi et al 2013). Khemis et al (2005) ont comparé la quantité d'hydrogène calculé théoriquement avec celle mesurée expérimentalement à l'aide d'une colonne de récupération du gaz associée à un réacteur discontinu. Il a été montré que le

rapport entre ces deux quantités (rendement faradique) est indépendant du type d'émulsion dans l'eau, de sa concentration et de la densité de courant. Phalakornkule et al (2010) ont développé une technologie pour la récupération du gaz d'hydrogène à partir d'un traitement des colorants par électrocoagulation en utilisant une unité à fonctionnement continue. Les études de Phalakornkule et al (2010) et Lakchmi et al (2013) ont montré que le rendement d'énergie en hydrogène formé est de 8,5 - 13 % et 54% respectivement de la demande en énergie électrique. Cette réduction de la demande nette en énergie rend le procédé d'EC économique et plus utilisable afin de lutter contre les problèmes environnementaux associés à l'eau.

III.5. Quantité de métal dissoute et rendement faradique

La quantité de matière produite ou consommée (m) par une réaction électrochimique peut être déterminée par la loi de Faraday qui est fonction du courant I et de la durée de l'essai t :

$$m = \frac{I.t.M}{n_e.F} \qquad \text{(Eq I-2)}$$

où M est la masse molaire de l'espèce considérée, n_e est le nombre d'électrons échangés et F est la constante de Faraday.

Cette loi prévoit que la concentration du coagulant électriquement dissous augmente linéairement avec la quantité de la charge électrique. Cette équation est utilisable si on considère que l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'eau à la cathode sont les seules réactions électrochimiques produites. En effet, la loi de Faraday donne une estimation théorique de la quantité du métal dissoute. Les prédictions de cette loi découlent de l'importance de nettoyage rigoureux des électrodes après chaque expérience (Canizares et al, 2007 ; Garcia-Segura et al, 2017) et de tenir également compte des effets de la dissolution chimique et la corrosion, d'où la notion du rendement faradique η. Il se calcule par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de la matière B sur la quantité d'électricité réellement nécessaire pour produire ou consommer une mole de la matière B :

$$\eta = \frac{n_e.F.m_B}{Q.M_B} \qquad \text{(Eq I-3)}$$

où Q la charge électrique et m_B la masse de l'espèce B formée.

Le rendement faradique η est généralement supérieur à 1 en raison de la dissolution chimique du métal pour Al.

III.6. Réactions en solution

Dans le milieu aqueux, les ions aluminium présentent des équilibres de complexes avec différentes espèces monomériques tel que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_3$ et $Al(OH)_4^{-}$ dépendant des conditions du pH (figure I-4) . Plus de détails sur la chimie de l'aluminium sont présentés dans l'annexe I.

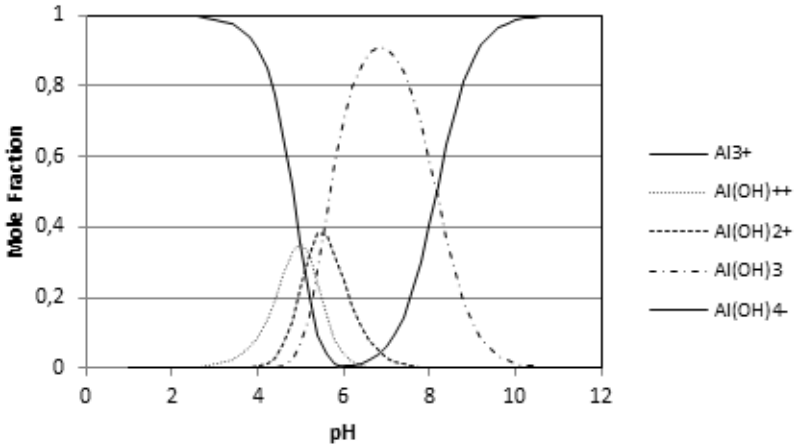


Figure I-4 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium

Plusieurs auteurs ont rapporté dans leurs études la polymérisation de la forme monomérique des espèces comme $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ et $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ (Daneshvar et al, 2007 ; Kobya et al, 2006 ; Gregory et al, 2003). Cependant, le responsable majeur de la formation des flocs et des agrégats est l'hydroxyde d'aluminium (III), formé par une précipitation à partir des espèces monomériques solubles et des cations polymériques. Can et al (2006) ont signalé que les flocs $nAl(OH)_3$ polymérisent en donnant $Al_n(OH)_{3n}$. La réaction globale dans la solution résultant des deux réactions anodique et cathodique est donc la suivante :

$$Al_{(s)} + 3\ H_2O_{(l)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3/2\ H_{2(g)} \qquad \text{(R I-4)}$$

III.7. La coagulation

L'EC est directement liée au processus de la coagulation puisqu'elle génère des coagulants in-situ. La coagulation est un phénomène dans lequel les particules chargées dans la suspension colloïdale sont neutralisées par collision avec des contre-ions suivie d'une agglomération puis d'une sédimentation. Il est généralement admis que la coagulation est principalement provoquée par la réduction de la charge de surface nette jusqu'à un point où les particules colloïdales, préalablement stabilisées par une répulsion électrostatique, peuvent être approchées de manière suffisante pour que les forces de Van der Waals les maintiennent

ensemble et permettent l'agrégation. La réduction de la charge de surface est une conséquence de la diminution du potentiel répulsif de la double couche électrique par la présence d'un électrolyte de charge opposée (Mollah et al. 2004). Cette couche créée autour du colloïde (Figure I-5) est constituée de :

- une couche de Stern à la surface immédiate de la particule sur laquelle les ions de signe contraire peuvent pénétrer après adsorption,
- une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile.

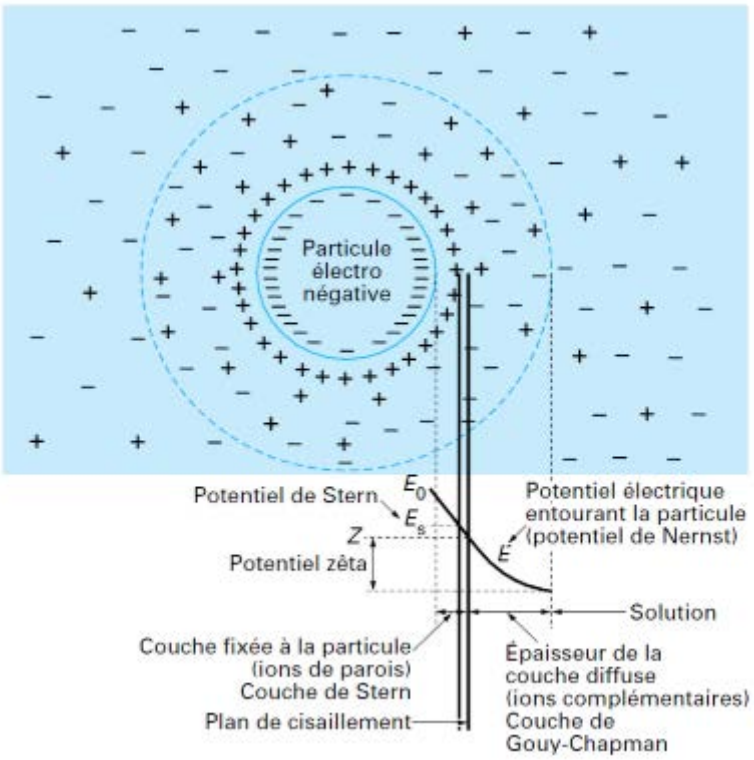


Figure I-5 : Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électronégative (Godart, 2000)

III.8. Avantages et inconvénients de l'EC

Considérant les différentes caractéristiques de l'approche EC, des nombreux avantages peuvent s'ajouter au traitement physico-chimique conventionnel de la coagulation. Les principaux, qui ont été signalés par plusieurs auteurs (Lin et al, 1994 ; Meunier et al 2006 ; Brillas et al, 2015), sont les suivants :

- Les coagulants sont directement électrogénérés, donc des ions chlorure ou sulfate ne sont pas ajoutées à la solution (cas de $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ ou $AlCl_3$, $6H_2O$ dans la coagulation) et par conséquent, les anions concurrentiels sont réduits; ce qui permet une efficacité d'élimination plus élevée.

- Le contrôle du pH n'est pas nécessaire sauf pour les valeurs extrêmes.
- La haute pureté des coagulants électrogénérés permet d'améliorer l'élimination des polluants donc le besoin en agents chimiques est réduit ce qui diminue la quantité des boues produite.
- Réduction des coûts opératoires par rapport à ceux des technologies conventionnelles.

Cependant, cette méthode présente quelques désavantages liés à :

- La consommation des anodes sacrificielles nécessitant un changement périodique.
- Bien qu'une quantité de boues plus faible soit produite par rapport à la coagulation, les effluents traités présentent toujours des concentrations élevées en ions fer ou aluminium ce qui exige d'éviter leur rejet direct dans l'environnement. Ainsi, un post-traitement pour réduire la concentration d'ions métalliques après le processus électrochimique est nécessaire afin de respecter les législations environnementales.
- Une passivation de l'anode et/ou des dépôts des boues sur les électrodes sont possibles ce qui inhibe le processus électrolytique, notamment en mode continu.
- Dépôt des hydroxydes de calcium, de magnésium, etc. sur la cathode entravant le dégagement de H_2 et le passage de courant.

IV. Effet des paramètres opératoires sur la performance de procédé EC

L'efficacité du procédé d'électrocoagulation dépend de plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le pH de la solution, la conductivité de la solution, la concentration initiale du polluant, la distance entre les électrodes et la passivation de l'électrode.

IV.1. Densité de courant

La densité de courant est un paramètre très important puisqu'elle détermine la vitesse de dosage de coagulant, la vitesse de production des bulles de gaz ainsi que la taille et la croissance des flocs qui affectent l'efficacité de l'électrocoagulation. En effet, avec une augmentation de la densité de courant, la vitesse de dissolution de l'anode augmente conduisant à une élévation du nombre de flocs d'hydroxyde métallique ce qui résulte en une élimination plus rapide des polluants.

Comme exemples d'études, lors de l'élimination de l'arsenic, il a été montré qu'à pH 7 et en utilisant des électrodes en aluminium, le taux d'abattement s'améliore et passe de 93,7% à 96,5% quand la densité de courant augmente de 2,5 A/m^2 à 7,5 A/m^2 (Kobya et al, 2011) pour la même durée de l'essai. De même, dans le but d'étudier l'influence de la densité de courant sur l'élimination des phosphates en utilisant des électrodes en aluminium, Attour et al (2014)

ont prouvé que le traitement est de plus en plus rapide en variant la densité de courant appliquée de 2 à 18 mA/cm^2.

Les densités de courant élevées ne représentent pas forcément un mode efficace de fonctionnement du procédé ; la densité de courant optimale présente un compromis entre le coût de traitement, le pH de la solution, la température, le débit, etc.

IV.2. pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle primordial dans le procédé d'électrocoagulation pour le cas de nombreux polluants. Son premier effet est lié au coagulant qui peut présenter différentes espèces dépendant du pH ; espèces ioniques du métal, complexes d'hydroxyde monomériques et d'autres polymériques. Le type et la quantité de ces espèces sont importants car chacun d'eux présente des interactions différentes avec les polluants, ce qui résulte en différentes performances de coagulation. Par exemple, dans des conditions alcalines élevées, l'espèce qui se forme lors de l'utilisation d'une anode en aluminium est $Al(OH)_4^-$. Cette espèce présente une faible activité coagulante (Kim et al, 2002). Les conditions du pH modifient de manière significative les propriétés physico-chimiques des coagulants tels que : (i) la solubilité des hydroxydes du métal (ii) la conductivité électrique des hydroxydes métalliques (iii) la taille des particules colloïdales des complexes. Ainsi, des espèces coagulantes efficaces se forment en milieu légèrement acide, neutre et légèrement alcalin.

Le second effet remarquable de ce paramètre est lié aux changements de la structure chimique de certains polluants qui sont dues à l'influence du pH. La protonation/déprotonation des groupements fonctionnels des polluants, affecte la charge nette des polluants ainsi que leurs interactions électrostatiques. Par conséquent, ce phénomène modifie la double couche et influence la formation des agrégats. De ce fait, le pH doit être optimisé selon la nature du polluant et les conditions de l'effluent.

Verma et al (2013) ont étudié l'élimination du chrome (VI) d'une eau synthétique par EC et ont trouvé que le pH a un effet significatif sur l'efficacité du traitement. Les expériences ont été réalisées à différents pH et un maximum d'élimination a été obtenu à pH 4. Selon les auteurs, le pH s'élève après électrocoagulation en augmentant le temps d'électrolyse en raison de la génération des ions OH^- dans le processus d'EC.

IV.3. Concentration initiale du polluant

Pour une densité de courant constante, l'efficacité d'élimination d'un polluant diminue souvent avec l'augmentation de sa concentration initiale. Ceci est attribué à l'insuffisance du

nombre de sites disponibles sur les flocs par rapport à la quantité importante des polluants surtout quand il s'agit de l'adsorption comme mécanisme de dépollution. Kobya et al (2006) adoptent cette explication lors de leur étude sur l'effet de la concentration initiale d'un colorant. Ils ont montré que l'efficacité du procédé en utilisant des électrodes en aluminium diminue de 99,6% à 88% avec l'augmentation de la concentration du colorant de 100 à 500 mg/L.

IV.4. Conductivité

La conductivité de la solution est un paramètre à prendre en considération lors d'une opération d'électrocoagulation car elle peut influencer à la fois l'efficacité d'élimination du polluant et le coût du traitement. En effet, si elle est insuffisante, le milieu contenu dans l'espace inter-électrode présente une résistivité élevée ce qui résulte en un dysfonctionnement du procédé (Mollah et al, 2004). Ainsi, pour remédier à ce problème, un ajout de sels tel que NaCl ou Na_2SO_4 est indispensable. Cet ajout permet de réduire la tension de la cellule en raison de la diminution de la résistance ohmique de l'effluent. La consommation d'électricité par conséquent diminue.

IV.5. Passivation et entartrage des électrodes

La passivation est due à la formation d'une couche protectrice - le plus souvent d'oxyde- , donc inhibitrice, sur la surface de l'électrode. Ce phénomène est indésirable pour la dissolution de l'anode et le processus d'électrocoagulation. La passivation des électrodes en aluminium a été étudiée notamment par Novikova et al. (1982) et Osipenko et Pogorelyi (1977). Lors de leurs études sur la purification des effluents chargés par EC, ils ont signalé que le dépôt de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium apparait à la cathode et qu'une couche d'oxyde est formée à l'anode. Ces dépôts contribuent à l'augmentation de la résistance de la cellule, ce qui nécessite une élévation de la tension. Ainsi, diverses méthodes ont été suggérées pour minimiser/prévenir la passivation des électrodes, telles que l'inversion de la polarité des électrodes, le nettoyage des électrodes et l'introduction d'agents anti-inhibition, c'est-à-dire corrosifs.

IV.6. Distance entre les électrodes

La distance entre les électrodes qui est un paramètre déterminant peut influencer la taille du réacteur et la consommation d'énergie. Il peut également avoir un impact significatif sur le coût global du traitement (Ghosh et al, 2008). Comme la chute ohmique est proportionnelle à

la distance entre les électrodes, la réduction de cette distance est nécessaire pour réduire la consommation d'énergie (Wang et al, 2009a).

V. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du fer

Dans le cas de la déferrisation, peu de ces paramètres ont été étudiés. En effet, les travaux se sont focalisés sur l'effet de la densité de courant, la concentration initiale et le pH initial de la solution afin d'obtenir les conditions optimales du traitement (Gosh et al, 2008 ; Vasudevan et al 2009 a et b ; Hashim et al 2017). Gosh et al (2008) ont rapporté que 99,2% du Fe(II) peut être éliminé d'une eau de robinet dopée de 25 mg/L de Fe(II) après 35 min. De même, Vasudevan et al (2009) ont trouvé que plus de 99,6% du Fe(II) est éliminé d'un effluent synthétique par EC avec une densité de courant de 0,06 A/dm^2 et un pH 7 en utilisant des électrodes en zinc. Quant à l'étude de Hashim et al (2017) effectuée avec une concentration de 20 mg/L, une efficacité d'élimination maximale de 99% a été obtenue à un pH 6 et une densité de courant de 1,5 mA/cm^2 au moyen d'un réacteur cylindrique d'EC à colonne de flux (FCER) contenant 6 plaques d'aluminium perforées et placés parallèlement dans la cuve et perpendiculaires à la direction du flux. Les trous de chaque plaque sont décalés de ceux de la plaque placée au-dessus afin d'augmenter l'efficacité d'agitation.

Selon l'étude technico-économique de Gosh et al (2008), jusqu'à une concentration de 15 mg/L, le coût de l'électricité et de la consommation du matériau des électrodes vaut 6,05 US$/m^3 d'eau traitée. Au-delà de 15 mg/L, le coût augmente rapidement avec la teneur en fer et atteint des valeurs probablement inacceptables par les utilisateurs. Ce coût du traitement du fer de l'eau potable a été évalué à seulement 0.22 US$/m^3 par Hashim et al (2017). Cette valeur est comparable avec d'autres valeurs données par la littérature pour l'eau potable mais l'applicabilité de sa méthode peut tirer avantage du choix de la configuration du réacteur ayant la particularité de réduire le besoin en agitation exigé par les réacteurs traditionnels utilisés à l'échelle de laboratoire.

Par ailleurs, bien que les eaux traitées soient souvent chargées en différents sels minéraux, les travaux élaborés sur leur effet sur l'efficacité du traitement pour l'élimination du fer par EC restent peu abondants. Vasudevan et al (2009) ont testé l'effet des ions co-existants en solution en relation avec l'inhibition de l'élimination du Fe(II). La présence des espèces carbonatées ayant des concentrations supérieures à 5 mg/L a révélé une réduction importante de l'efficacité du procédé ce qui a été attribué à l'entartrage de la surface de la cathode. Un effet similaire observé avec les ions phosphate a été expliqué par leur adsorption préférentielle sur l'hydroxyde d'aluminium. Le bore présente une affinité pour l'adsorption plus importante

par rapport aux ions fluorures, phosphates et s'avère bloquer le mécanisme d'adsorption du fer par $Al(OH)_3$. Une étude récente de Silva et al (2017), portant sur le traitement du Fe(II) par EC en présence de fluorures, a fourni une explication différente sur l'effet de ces ions. En effet, il a été montré que l'efficacité d'élimination du fer est plus rapide lorsque la concentration des fluorures est élevée. Cela a été attribué au mécanisme d'élimination des fluorures qui fait intervenir la substitution des groupes d'hydroxyde présents dans les flocs de $Al(OH)_3$ par les anions fluorure ce qui résulte en une génération de ions OH^-. Ces ions générés contribuent à la formation de précipités d'hydroxyde de fer, ce qui explique l'amélioration de l'abattement du fer dissous.

En présence d'arsenic, la vitesse d'élimination de Fe(II) est également influencée. Cet effet devient plus prononcé pour des traitements nécessitant un temps d'électrolyse élevé. Au début du processus d'EC, l'arsenic et le fer sont éliminés par adsorption sur les flocs d'hydroxyde d'aluminium. Au cours du traitement, l'élimination se fait par précipitation sous forme des hydroxydes de fer (III) devient le mécanisme prédominant ce qui rend l'élimination de Fe(II) moins affectée par les ions arsenic (Silva et al, 2017).

VI. Mécanismes d'élimination des polluants par EC

Le procédé d'électrocoagulation a été exploité pour l'élimination des anions tel que PO_4^{2-}, F^- (Attour et al, 2014 ; Kobya et al, 2011) aussi bien que celle de cations métalliques comme métaux lourds tels que : Zn^{2+}, Cu^{2+} (Brahmi et al 2014 ; Heidmann et al, 2007). Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux ont tenté d'élucider les mécanismes d'élimination de ces ions (Mollah et al, 2004 ; Moreno-Casillas et al, 2007 ; Aoudj et al, 2015). Dans ce qui suit, un aperçu bibliographique sur les mécanismes d'élimination des métaux lourds en général puis sur le mécanisme de déferrisation en particulier, sera présenté.

VI.1 Métaux lourds

Selon la littérature, les métaux lourds sont principalement éliminés par EC par plusieurs phénomènes :

- *Complexation de surface du floc coagulant*

Selon ce mécanisme de complexation, les métaux lourds sous forme cationique peuvent agir comme un ligand pour former une liaison de complexation à la partie hydrique du floc de coagulant (Sahu et al, 2013). La formation de ces complexes permet la séparation des polluants métalliques sous forme cationique M^{n+} de la phase aqueuse selon le mécanisme réactionnel suivant pour le cas des flocs de fer et d'aluminium:

$$M_{(aq)}^{n+} + (HO) - Fe(OH)_{2,(s)} \rightarrow \left[M - Fe(OH)_{2,(s)}\right]^{(n-1)+} + OH^- \quad \text{(R I-5)}$$

$$M_{(aq)}^{n+} + (HO) - Al(OH)_{2,(s)} \rightarrow \left[M - Al(OH)_{2,(s)}\right]^{(n-1)+} + OH^- \quad \text{(R I-6)}$$

- *Attraction électrostatique entre le polluant et le floc de coagulant*

Sur la base de l'existence de zones de charge positive ou négative apparente dans le floc, la zone de charge apparente négative attire les cations de métaux lourds présents dans la solution, permettant ainsi leur coagulation dans le floc qui précipite. En outre, les larges surfaces offertes par les flocs amorphes fraîchement formés peuvent également adsorber les ions solubles ou retenir les particules colloïdales (De Mello Ferreira et al, 2013).

- *Précipitation par formation des hydroxydes métalliques de polluants*

Ce mécanisme consiste en la réaction de cations métalliques avec les ions hydroxydes générés par la cathode, améliorant ainsi les rendements d'élimination de ces polluants (Heidmann et al, 2008).

Les ions des métaux lourds étudiés dans la littérature sont divers (Zn, Cu, Pb, Cr…). Les mécanismes proposés diffèrent généralement selon la nature de l'élément à traiter et les conditions opératoires de son élimination. Dans le cas de l'élimination des ions dichromate par EC avec des électrodes de Fe et de Al, le mécanisme prédominant de dépollution est fonction du pH du milieu (Lu et al. 2016). En milieu initialement acide, la précipitation, la co-précipitation et l'adsorption contribuent tous à l'élimination du Cr(VI). A pH initial neutre, les ions dichromate sont plutôt éliminés par adsorption spécifique (réaction de complexation avec le floc). A des pH alcalins, le chrome hexavalent est sous la forme de chromate CrO_4^{2-} ce qui empêche leur précipitation (Adhoum et al, 2004).

L'élimination des ions zinc et cuivre par procédé d'EC a été également étudiée avec des électrodes en Al (Adhoum et al. 2004). Selon cette étude, leur élimination est plus rapide que celle de Cr(VI) dans des conditions de travail similaires. Ceci a été attribué à la différence des mécanismes mis en jeu dans le processus EC pour chaque polluant. Il a été rapporté que, les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} peuvent être éliminés sous forme d'hydroxydes à la cathode, là où le pH est le plus élevé. Ce même mécanisme a été aussi signalé par Heidmann et al (2007) lors de leur étude sur l'élimination de Cu^{2+}, Zn^{2+} et Ni^{2+} des eaux synthétiques à pH tamponné. Cette précipitation peut avoir lieu selon Kenova et al, (2015) même en début d'électrolyse, quand le pH initial est acide et la quantité d'ions OH^- et Al^{3+} est faible. Elle est ainsi accompagnée d'une formation des espèces d'aluminium polymériques. L'augmentation de la concentration

en Al^{3+} et OH^- avec le temps d'électrolyse permet d'atteindre un équilibre. Les polluants sont ainsi éliminés par coprécipitation (Kenova et al, 2015). Lorsque tous les métaux précipitent, le pH augmente suite à la génération en continu d'ions OH^- et la réduction du taux des polluants dans le milieu (Heidmann et al, 2007).

Quant à l'élimination de l'ion Ag^+, elle s'effectue également par précipitation au voisinage de la cathode sous forme de AgOH. Ce phénomène est accompagné d'une augmentation de pH dès le début du traitement puisqu'il fait intervenir un seul ion hydroxyde (Heidmann et al, 2007).

D'autres études ont montré l'implication du mécanisme d'adsorption dans le processus d'élimination. Le traitement du Ni^{2+} par EC à un pH initial acide, en utilisant des plaques en Al, peut s'effectuer soit par adsorption sur les flocs d'hydroxyde d'aluminium soit par précipitation de $Ni(OH)_2$. En milieu initialement neutre, l'adsorption serait le mécanisme d'élimination qui prédomine alors que, dans des solutions alcalines, l'élimination des ions nickel ait plutôt lieu par précipitation (Lu et al, 2015).

VI.2. Cas de l'ion Fe(II)

Lors de leur étude sur la déferrisation de l'eau potable par EC (avec des électrodes en aluminium), Gosh et al (2008) ont suggéré que l'élimination du fer(II) se fait selon deux étapes : une oxydation de fer(II) en fer(III) et une élimination du Fe(OH)3 par adsorption (réaction de surface) sur les hydroxydes d'aluminium formés suivie d'une précipitation. Pour des pH supérieurs à 7, l'élimination du Fe(II) est effectuée après oxydation en solution par adsorption de l'hydroxyde de fer(III) sous forme de flocs donnant une couleur marron au coagulant. Les agrégats ainsi formés seront de taille importante et vont se déposer au fond du réacteur sous forme de particules.

Toujours dans un objectif de la déferrisation de l'eau potable, sans tenir compte de la réaction d'oxydation du fer(II) par l'oxygène dissous, Vasudevan et al (2009a, 2009b) ont proposé l'adsorption sur les flocs comme mécanisme d'élimination du fer ionique. Les anodes utilisées sont, soit des plaques de magnésium, soit des alliages de l'aluminium. La proposition de ce mécanisme a été fondée sur les résultats d'une étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir établies en faisant varier la concentration initiale en Fe (II). Le mécanisme proposé a été récemment utilisé par Hashim et al (2017) pour discuter les résultats trouvés en utilisant un réacteur d'EC avec une nouvelle configuration dans laquelle l'eau traverse perpendiculairement les électrodes percées. En plus de l'adsorption, la

précipitation de Fe(II) a été suggérée dans l'étude de Silva et al (2017) portant sur l'élimination du Fe(II) en présence d'autres ions As(V) et F^-. Néanmoins, comme dans le cas des travaux de Vasudevan et al (2009) et Hashim et al (2017), aucune discussion sur l'oxydation du fer ni précision sur les formes précipités ($Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$) n'est fournie, et ce, en dépit du fait que les expériences se sont déroulées en milieu oxygéné, sans précaution particulière pour désoxygéner le milieu ou l'isoler de l'air.

A la lumière de la littérature abordée sur la méthode d'électrocoagulation et ses applications sur l'élimination des polluants, il s'avère que cette technologie dépend de plusieurs paramètres qui déterminent sa performance. En outre, les mécanismes d'élimination des métaux lourds et du fer en particulier, révèlent que le traitement des eaux riches en ces éléments englobe plusieurs phénomènes complexes. Pour le cas du fer, la complexité provient de l'instabilité de la forme Fe^{2+} en présence de l'oxygène de l'air, rarement signalée dans les travaux cités. Cette raison traduit l'insuffisance des travaux menés sur les mécanismes d'élimination de fer par EC.

L'examen de la revue bibliographique montre que le processus d'élimination peut faire intervenir une adsorption des espèces de fer sur les flocs de $Al(OH)_3$, une précipitation sous forme d'hydroxyde de fer ou une oxydation chimique. Le rôle de cette oxydation peut se limiter à une oxydation homogène ayant lieu au sein de la solution ou se manifester par une oxydation hétérogène sur la surface des flocs de $Al(OH)_3$. Afin de comprendre dans la suite de l'étude le rôle de tels phénomènes dans le processus d'élimination du fer par EC, une étude bibliographique sur l'oxydation-précipitation et l'adsorption sera détaillée dans ce qui suit.

VII. Oxydation-précipitation du Fe(II)

L'oxydation du fer et son élimination est basée sur la transformation de sa forme soluble Fe^{2+} en une forme insoluble selon les équations simplifiées suivantes :

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^- \qquad \text{(R I-7)}$$

L'ion ferrique formé précipite selon l'équation de la réaction suivante :

$$4Fe^{3+} + 4OH^- + 8H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \qquad \text{(R I-8)}$$

L'oxydation-précipitation peut alors être donnée par la stœchiométrie suivante :

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \qquad \text{(R I-9)}$$

Selon cette stœchiométrie, il faut apporter 0,14 mg de O_2 pour oxyder 1 mg de Fe^{2+} ce qui va former environ 1,92 mg de $Fe(OH)_3$.

Le fer ferreux précipite sous une forme métastable qui se transforme pour donner une ou plusieurs autres phases thermodynamiquement plus stables. Parmi ces formes, on peut citer les oxydes de fer (la maghémite γ-Fe_2O_3, la magnétite Fe_3O_4) et les oxyhydroxydes de Fe(III) solides (la goethite α-FeOOH, la lépidocrocite γ-FeOOH, et l'akaganéite β-FeOOH).

D'après les travaux de Miserez (1973), la précipitation des hydroxydes ferriques, à partir de fer dissous, suit naturellement des phénomènes cristallogéniques pouvant amener, après déshydratation partielle ou totale, à la formation de goethite ou d'hématite. Ce résultat est en accord avec les travaux de Francke (2002) montrant que l'hydroxyde de fer(III) n'existe pas et que les molécules d'eau sont très labiles, ce qui permet d'obtenir spontanément les différents oxyhydroxydes par thermohydrolyse d'une solution aqueuse d'ions ferriques. De même, Roger and Herbert (1996) ont montré que l'oxyhydroxyde de fer est formé par l'oxydation de Fe(II) par l'intermédiaire de la phase métastable $Fe(OH)_3$.

Selon les conditions opératoires (pH, température, composition de la solution), l'oxyde de fer formé est caractérisé par une structure et une coloration bien déterminée comme l'indique tableau ci-dessous.

Tableau I-1 : Différentes variétés des oxyhydroxydes (Dehou, 2011)

	Minéraux	Formules	Réseau	Couleur
oxyhydroxydes de fer	hématite	α-Fe_2O_3	rhomboédrique	Rouge vif
	maghémite	γ-Fe_2O_3	tétraédrique	Brun
	magnétite	Fe_3O_4	cubique	Noir
	goethite	α-FeOOH	orthorhomboédrique	Jaunâtre
	akaganeïte	β-FeOOH	orthorhomboédrique	Brun
	lépidocrocite	γ-FeOOH	orthorhomboédrique	Orange
	ferrihydrite	mal connue	amorphe	Brun

En raison de cette grande variété d'oxyhydroxyde de fer, plusieurs valeurs du produit de solubilité de FeOOH ont été proposées dans la littérature ($10^{-36} < Ks < 10^{-39}$) (Francke, 2002).

VII.1. Cinétique d'oxydation du Fe(II)

La cinétique d'oxydation du Fe^{2+} par l'oxygène de l'air a été largement étudiée (Stumm et Lee 1961, Tamura et Al 1976, Sung et Morgan 1980, Millero et al 1987). La réaction est dépendante de plusieurs paramètres tels que le pH, l'alcalinité du milieu et la nature des sels présents dans le milieu.

VII.1.1. Effet du pH sur l'oxydation du Fe(II)

En milieux acide (pH < 2), la vitesse d'oxydation est très faible et est indépendante du pH. McBain (1901) est le premier à avoir étudié la cinétique de l'oxydation du fer ferreux en milieu acide sulfurique. Il a ainsi proposé l'équation de vitesse suivante :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)]^2[O_2] \qquad \text{(Eq I-4)}$$

$[Fe^{2+}]$: concentration du fer ($mol.L^{-1}$)

$[O_2]$: pression partielle de l'oxygène (atm)

k : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ($M^2.atm^{-1}.min^{-1}$)

Cette équation s'est validée par la suite dans d'autres milieux acides tels que le milieu acide nitrique (Pound, 1939) et le milieu acide perchlorique.

En milieu faiblement acide (pH < 5), la réaction d'oxydation est plus rapide qu'en milieu fortement acide. Selon Holluta and Kolle (1964), la réaction est de premier ordre par rapport à l'ion ferreux, l'oxygène dissous et l'anion hydroxyde (la vitesse d'oxydation devient dépendante du pH) selon l'équation suivante :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)][O_2][OH^-] \qquad \text{(Eq I-5)}$$

Pour des pH compris entre 6 et 8, cas de la plupart des eaux souterraines ou de surface, la vitesse d'oxydation augmente de manière significative avec le pH, donc avec la teneur en OH^-. Dans cette gamme de pH, Just (1908) puis Stumm and lee (1961) ont reporté que l'oxydation est de second ordre par rapport à l'ion hydroxyde. Selon ces derniers auteurs, cette vitesse est aussi du premier ordre par rapport au Fe(II) et à l'oxygène dissous, selon la loi :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)][O_2][OH^-]^2 \qquad \text{(Eq I-6)}$$

Outre la teneur en O_2 et le pH du milieu, la cinétique d'oxydation de Fe(II) peut également être influencée par la force ionique et la présence d'ions étrangers.

Plusieurs travaux ont été menés sur l'effet du pH sur la vitesse d'oxydation du fer (Millero et al, 1985 ; Morgan and Lahav, 2007). Ces études s'accordent sur le fait qu'augmenter le pH favorise l'oxydation des ions ferreux. Selon Millero 1985, cette dépendance se manifeste surtout quand le pH du milieu compris entre 6 et 8. Cependant, pour des pH> 8, la cinétique d'oxydation du fer devient indépendante du pH. La dépendance de la vitesse d'oxydation de pH du milieu réactionnel est expliquée par la réactivité importante avec l'oxygène dissous des

espèces hydrolysées de l'ion Fe(II) tel que Fe^{2+}, $Fe(OH)^{+}$, $Fe(OH)_2$ dont la teneur augmente avec le pH. Ainsi, la vitesse d'oxydation globale de la réaction peut être décrite en fonction de la somme des constantes de vitesse de chaque espèce de Fe(II) (King 1998) :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = 4\left(k_{Fe^{2+}}\,\alpha_{Fe^{2+}} + \sum k_{FeX_i} \propto_{FeX_i}\right)[O_2][Fe(II)] \qquad \text{(Eq I-7)}$$

$k_{Fe^{2+}}$: vitesse d'oxydation de Fe^{2+},

k_{FeX_i} : vitesse d'oxydation du complexe du fer ferreux avec le ou les anions X,

$\alpha_{Fe^{2+}}$: fraction molaire de Fe^{2+},

$\propto_{FeX_i}$: fraction molaire du complexe ferreux.

Dans un système moins complexe que les eaux naturelles et en se basant sur les équilibres chimiques du système fer (II) - eau, Morgan et Lahav (2007) ont proposé un modèle cinétique de l'oxydation du fer(II) par l'oxygène moléculaire. L'équation de vitesse proposée est sous la forme :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = 6.10^{-5}[Fe^{2+}] + 1{,}7[FeOH^{+}] + 4{,}3.10^{5}\left[Fe(OH)_2^{\circ}\right] \qquad \text{(Eq I-8)}$$

Cette équation donne les constantes de vitesse relatives à chaque espèce de Fe(II) en min^{-1}. L'espèce $Fe(OH)_2°$ (k ($Fe(OH)_2°$) = $4{,}3.10^5$) est largement plus réactive que $Fe(OH)^+$ (k ($FeOH^+$) = 1,7) alors que fer(II) libre présente la réactivité la plus faible (k (Fe^{2+}) = 6.10^{-5}). Cette étude confirme qu'à pH acide (< 4) où l'espèce dominante est le Fe^{2+} (figure I-6), l'oxydation est lente avec une vitesse indépendante du pH.

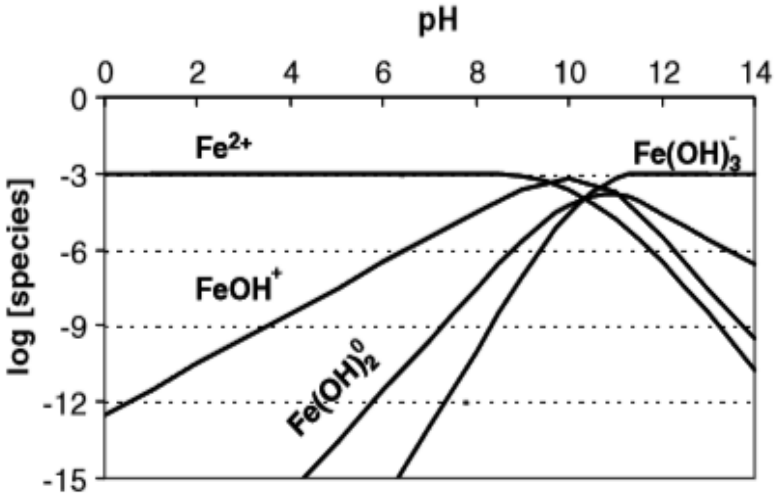


Figure I-6 : Diagramme des espèces solubles des hydroxydes de fer en fonction du pH, ($[Fe(II)]_{Total} = 10^{-3}$ M). (Morgan and Lahav, 2007)

Au-delà de pH 5, c'est la paire d'ion $Fe(OH)_2^{\circ}$ qui détermine la vitesse de l'oxydation car elle est la plus réactive parmi les espèces ioniques présentes. Pour des pH > 8, la teneur en $Fe(OH)_2^{\circ}$ ne varie pas de manière significative et de nouveau l'oxydation est indépendante du pH.

VII.1.2. Effet de l'alcalinité

La présence des ions hydrogénocarbonate affecte le processus de l'élimination du fer par oxydation car elle influence les caractéristiques du précipité formé et elle confère un effet tampon permettant d'éviter la chute du pH (RI-9). En effet, les protons libérés vont réagir avec les bicarbonates pour former du gaz carbonique qui se dégaze facilement dans l'atmosphère ; l'équation de la réaction globale devient :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2HCO^{-}_{3(aq)} + \frac{1}{4}O_{2(g)} + \frac{1}{2}H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 2CO_{2(g)} \qquad \text{(R I-10)}$$

Les travaux de Millero et al (1989) ont montré que la vitesse d'oxydation augmente en milieu carbonaté suite à la formation des complexes $FeHCO_3^+$ et $FeCO_3^{\circ}$, espèces très réactives avec l'oxygène dissous. Le mécanisme qui régit cette oxydation rapide a été expliqué par la facilité de transfert des électrons du Fe(II) complexé à l'oxygène pour former l'espèce intermédiaire O_2^-. De même, en variant la concentration en bicarbonate de 2 mM à 10 mM dans un milieu contenant des ions Na^+, Cl^- et Mg^{2+}, King (1998) a prouvé que les carbonates ont un effet prépondérant sur la cinétique d'oxydation de Fe(II).

En se basant sur des calculs de spéciation des espèces de Fe(III), le rôle des espèces carbonatées sur la vitesse d'oxydation de Fe (II) a pu être évaluée dans plusieurs travaux (King 1998 ; Santana-Casiano, 2004 ; Pham and Waite, 2008). King (1998) ayant travaillé avec de faibles concentrations en Fe(II) (1-5 µM) a avancé que les complexes de carbonates de fer : $Fe(CO_3)_2^{2-}$, $Fe(CO_3)$ et $FeCO_3OH^-$ dominent la spéciation de Fe(II) dans les eaux naturelles contenant une concentration en HCO_3^- supérieure à 1mM. Avec des solutions contenant 2,3 mM de $NaHCO_3$, il a montré que la vitesse globale d'oxydation de Fe(II) augmente en raison de la formation de $Fe(CO_3)_2^{2-}$. En déterminant la contribution de chaque espèce selon l'équation de vitesse (Eq.I-7), ils ont montré que $Fe(CO_3)_2^{2-}$ est l'espèce la plus réactive à des pH supérieurs à 6. Ces observations sont confirmées par l'étude de Santana-Casiano (2004), effectuée avec l'eau de mer (I = 0,7 M). Il a été rapporté que les espèces les plus réactives sont $Fe(CO_3)_2^2$, $Fe(OH)_2$ et $Fe(CO_3)OH^-$ et ont la plus grande contribution dans le processus d'oxydation. A une concentration de 2 mM en $NaHCO_3$, la réactivité est dans l'ordre $Fe(OH)_2$ > $Fe(CO_3)_2^{2-}$ > $Fe(CO_3)OH^-$. Avec une concentration plus élevée en

hydrogénocarbonate (9 mM), la contribution de l'espèce $Fe(CO_3)_2^{2-}$ devient la plus importante. Ainsi, l'importance de la contribution de ces espèces dans la vitesse d'oxydation est tributaire à la fois du pH et de la concentration en hydrogénocarbonate.

De même, Pham and Waite (2008) ont testé l'effet des ions hydrogénocarbonate dans l'oxydation de Fe(II) mais avec des teneurs beaucoup plus faibles. Ils ont appliqué les modèles de King (1998) et Santana-Casiano (2004) pour décrire l'oxydation de Fe(II) avec des concentrations nanomolaires en fer dans un intervalle de pH 6 – 8. Ils ont arrivé à conclure que ces modèles se sont avérés ne pas représenter la cinétique d'oxydation de Fe(II) de manière satisfaisante. La différence observée par rapport aux études précédentes a été attribuée à une description limitée de la cinétique d'oxydation à des concentrations très faibles de Fe(II). La difficulté provient de l'insuffisance des constantes cinétiques relatives à des réactions pouvant exister à des concentrations faibles en fer.

VII.1.3. Effet de la force ionique et des ions étrangers

En milieu légèrement acide ou neutre, les ions silicate SiO_4^{4-} (Schenk and weber 1968), phosphate PO_4^{3-} et métaphosphate (Stumm and Lee 1961) accélèrent l'oxydation alors que les ions chlorure Cl^- et sulfate SO_4^{2-} la retardent (Stumm and Lee 1961). Dans des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium 0,01 M et de force ionique 0,11 M, ajustée par l'ajout de $NaClO_4$, et pour un pH de 6,5 et une température de 25°C, Tamura et al 1976a ont testé l'effet des ions ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^- à une concentration de 0.1 M, SO_4^{2-} (0.033 M), $H_3SiO_4^-$ (0,0012 M), F^- (0,02 – 0.1 M) et $H_2PO_4^-$ (0,001-0,4 M) sur la vitesse d'oxydation du Fe(II). Ils ont montré que, quelle que soit la nature de l'anion présent, l'oxydation reste de premier ordre par rapport à l'ion ferreux.

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k_{exp}[Fe(II)] \qquad \text{(Eq I-9)}$$

k_{exp} : constante apparente de la vitesse d'oxydation de Fe(II) en $temps^{-1}$.

La valeur de la constante de vitesse décroit dans l'ordre ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^- and SO_4^{2-}. Ce dernier anion sulfate réduit le plus la vitesse d'oxydation bien que sa concentration en solution ne soit que le 1/3 de celles des autres anions. Il a été aussi signalé qu'augmenter davantage la concentration de ces anions n'aura pas d'effet significatif sur la cinétique d'oxydation et que la constante de vitesse ne diminue que légèrement. Pour les fluorures et les phosphates, il a été montré qu'ils accélèrent remarquablement l'oxydation du fer(II) et les expressions de vitesse suivantes ont été proposées:

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[FeII][O_2][OH^-][F^-]^2 \quad \text{(Eq I-10)}$$

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k[FeII][O_2][OH^-][H_2PO_4^-]^2 \quad \text{(Eq I-11)}$$

Selon le mécanisme réactionnel proposé par Tamura et al 1976a, les complexes comme $FeOH^+$ et FeX^+ (X^- étant l'anion testé) et les espèces dissociées, O_2OH^- de l'oxygène dissous (ou hydraté O_2,H_2O), constituent les espèces les plus réactives malgré leur faibles teneur en solution. Les complexes FeX^+ entrent en compétition avec $Fe(OH)^+$ pour réagir avec O_2OH^-. Ainsi, l'expression de l'équation de vitesse est fonction de la concentration en anion introduit.

En plus des ions étrangers, l'effet de la force ionique a été également étudié par Millero et Izaguirre (1989). En milieu carbonaté (9mM de $NaHCO_3$) , ils ont varié la force ionique de 0 à 6 M par ajout de NaCl et $NaClO_4$. Il a été montré que la vitesse d'oxydation est plus lente en milieu NaCl notamment pour les forces ioniques élevées (de 4 à 6 M) ce qui a été attribué à la formation du complexe ionique $FeCl^+$ ayant une faible réactivité avec l'oxygène. Pour les anions ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^- and SO_4^{2}, leurs résultats sont en accord avec ceux de Tamura et al (1976a). Ils ont expliqué cet effet par la force d'interaction de ces anions avec l'ion Fe^{2+}. Cette force, qui diminue suite à l'ajout de SO_4^{2-} et $B(OH)_4^-$, est attribuée à la formation des paires d'ions correspondant. En 1998, King (King, 1998) adhère aux explications précédentes de Tamura et al (1976a) sur l'effet des ions chlorure et a mentionné que la réduction de la vitesse d'oxydation est due à la formation de la paire d'ions $FeCl^+$ ainsi qu'à l'augmentation de la force ionique.

L'effet des cations a été aussi étudié par certains chercheurs. Un effet accélérateur a été observé pour les cations Cu^{2+}, Mn^{2+} et Co^{2+} par Stumm et Lee, 1961. Pour les ions Mg^{2+}, Millero (1989) a montré qu'ils ralentissent la vitesse d'oxydation alors que King (1998) a reporté que cet ion n'a aucun effet sur l'oxydation.

VII.2. Oxydation hétérogène

L'oxydation du Fe(II) par l'oxygène dissous peut être effectuée par deux procédés parallèles : l'oxydation homogène dans la solution – décrite dans la section précédente - et l'oxydation hétérogène qui met en jeu une association avec les surfaces des minéraux en suspensions.

Dans l'oxydation hétérogène, la surface de certains précipités peut catalyser l'oxydation de Fe(II). Parmi ces formes solides, l'oxyhydroxyde de Fe(III) est très connu comme catalyseur d'oxydation de Fe(II) (Tamura et al 1976, Sung et Morgan 1980, Tufecki et Sarikaya 1996, Barnes et al 2009). Tamura et al 1976 ont considéré que l'oxydation hétérogène fait intervenir

l'adsorption de Fe^{2+}qui se produit par la réaction d'échange avec H^+ sur la surface de l'hydroxyde de Fe (III) selon la réaction suivante :

$$[Fe^{2+}] + Fe(OH)_3 \ . \ H^+ \leftrightarrow Fe^{2+}{}_{ad} \, . Fe(OH)_3 + \ H^+ \qquad \text{(R I-11)}$$

ainsi, l'équation suivante a été proposée :

$$\frac{d\,[Fe^{2+}]}{dt} = (k + k'[Fe(III)])[Fe^{2+}] \qquad \text{(Eq I-12)}$$

où k et k' sont respectivement les constantes de vitesse d'oxydation homogène et hétérogène.

Les différents mécanismes de l'oxydation hétérogène par les oxyhydroxydes de fer proposés ont été résumés par Barnes et al (2009) comme suit:

1) Mécanisme de contre ions

Les hydroxydes de fer (III), qui se caractérisent par un point isoélectrique entre pH 7,9 et 8,2 (Dzombak et Morel, 1990), catalysent l'oxydation du fer (II) même à des pH acides comme le montre les travaux de Tufekci et Sarikaya (1996) effectués à pH de 6,7 en milieu carbonaté. Cet effet catalytique a été expliqué par le pH élevé dans la couche de diffusion des flocs par rapport à celui de la solution. Cette augmentation est liée à la concentration des ions OH^- (contre ions) formés autour de la surface des particules chargées positivement. De ce fait, les ions ferreux adsorbés sur la surface des précipités sont oxydés à des vitesses plus rapides.

2) Mécanisme de surface réactive des espèces

L'adsorption de Fe^{2+} peut améliorer le transfert d'électron en solution. C'est ainsi que les oxyhydroxydes de Fe(III) améliorent la réactivité de Fe (II) dissous (Liger, 1999). Une constante de vitesse de deuxième ordre peut donc s'appliquer à l'espèce Fe(II) adsorbée. Zhang et al (1992) et Liger (1999) ont constaté que les espèces probablement formées suite à l'adsorption du Fe(II) sur la lépidocrocite (Zhang et al, 1992) et la goethite (Liger, 1999) dans un électrolyte neutre sont $FeOFe^+$ et FeOFeOH°.

3) Mécanisme de semi-conducteur

L'oxydation de Fe (II) et la réduction de l'O_2 ont lieu à différents endroits sur la surface de l'hydroxyde de Fe (III). Le $Fe(OH)_3$ agit comme un semi-conducteur facilitant le transfert d'électrons. Les sites avec Fe(II) adsorbé deviennent riches en électrons (anodes) alors que les sites sans Fe(II) sont pauvres en électrons et agissent comme des cathodes. Ainsi, O_2 est réduit sur les sites cathodiques alors que Fe(II) est oxydé sur les sites anodiques. Dans ce

mécanisme, la présence des ions, Fe(II) dissous et adsorbés, est nécessaire pour permettre l'effet catalytique.

Dans leur étude, Barnes et al (2009) ont cherché à trancher entre ces mécanismes afin de déterminer celui le plus probable lors de l'oxydation hétérogène. Il a été montré que le mécanisme de contre-ions peut être contesté ; la catalyse de l'oxydation de Fe(II) a été observée sur la surface de l'hydroxyde ferrique au-dessus du point isoélectrique malgré un potentiel zêta négatif.

D'autres matériaux tel que le carbonate de calcium ont prouvé leur contribution à l'accélération de la vitesse d'oxydation de Fe(II). Clarke et al (1984) et Loeppert et al (1984) ont démontré qu'en présence de particules de calcite, l'oxydation de Fe(II) est d'autant plus rapide que la surface de la calcite est importante. En effet, l'ion ferreux (Fe(II)) peut être adsorbé et/ou précipité sur la surface de la calcite et forme la sidérite de calcium $CaFe(CO_3)_2$ (Wajon et al, 1985; Sharma, 2001). De ce fait, Mettler et al (2009) ont suggéré que cette catalyse est due à une réactivité plus importante des espèces de Fe(II) adsorbées.

D'après la revue bibliographique, aucune étude qui s'intéresse à l'effet de l'hydroxyde d'Al(III) sur l'oxydation de Fe (II) n'a été trouvée malgré son utilisation à l'échelle industrielle dans le traitement des eaux dans des systèmes exposés la plupart des cas à l'oxygène de l'air.

VIII. Adsorption du Fe(II)

Le procédé d'adsorption est fréquemment utilisé et il a révélé une grande efficacité dans l'élimination de divers polluants. Plusieurs travaux se sont intéressés au mécanisme régissant l'élimination de plusieurs métaux par adsorption. Cette méthode a été appliquée au moyen de plusieurs adsorbants : charbon actif, oxydes, carbonate de calcium, hydroxyde d'aluminium. Selon Rakotanarivo et al (1988), la surface de l'hydroxyde d'aluminium consiste en des sites amphotères =Al-OH pouvant être ionisés pour donner $=Al\text{-}OH_2^+$ (pKa = 6,3) pour un pH acide et $=Al\text{-}O^-$ (pKa = 10,3) pour un pH basique; le point isoélectrique (charge nulle) a été évaluée à 8.2 ce qui est en accord avec la valeur donné par Hayden and Rubin (1974) ayant utilisé un Streaming Current Detector. Les sites chargés peuvent réagir avec un anion (A^-) ou un cation (C^+) donnant $=Al\text{-}OH_2A$ ou =Al-OC. Considérés comme des anions ou cations hydratés, les sites non chargés =Al-OH peuvent aussi réagir avec eux via des liaisons hydrogène (Pauwels et al, 1995). Cette hypothèse est très proche de celle avancée par Davies

et al (1978) qui suggèrent que l'adsorption des ions métalliques divalents M^{2+} sur la surface d'un hydroxyde implique la formation des liaisons de l'ion du métal avec la surface des atomes d'oxygène et la libération des protons selon la réaction suivante :

$$\equiv S - OH + M^{2+} \leftrightarrow \equiv S - OM^{+} + H^{+} \qquad \text{(R I-12)}$$

Ce mécanisme a été adopté par plusieurs chercheurs *e.g* Wang et al, (2012) et Tokoro et al (2015) dans leur étude sur l'élimination de Mn^{2+} et du Zn^{2+}par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium, respectivement.

Quant à l'élimination du fer par adsorption, le $Fe(OH)_3$ a été testé comme un adsorbant en milieu anoxique (Tamura et al, 1976). Il a été montré que le taux d'élimination par adsorption est très faible en milieu acide. Le taux de Fe(II) adsorbé augmente avec la quantité d'oxyhydroxyde en solution. Cependant, le taux de déferrisation n'a pas dépassé 50%.

Sharma (2001) a testé la capacité d'adsorption de la lépidocrocite (γ-FeOOH), la goethite (α-FeOOH), la ferrihydrite ($Fe_5HO_8.4H_2O$) et de l'hydroxyde de Fe(Ill) amorphe ($Fe(OH)_3$) des ions Fe(II). Parmi ces oxyhydroxydes, la lépidocrocite révèle la plus grande capacité d'adsorption des ions Fe^{2+} suivi de l'hydroxyde de fer amorphe, la ferrihydrite puis la goethite. L'effet du pH sur l'adsorption de 60 mg/L de Fe(II) a été étudié dans une suspension de $Fe(OH)_3$ amorphe. Il a été montré que le pourcentage d'adsorption augmente en fonction du pH pour passer de 12% à pH 5,5 à 99% à pH 7,5. En effet, plus le pH est élevé, plus la libération des protons du groupement $\equiv Fe - OH$ est facile en créant le groupement chargé négativement $\equiv Fe - O^{-}$. Ceci favorise l'adsorption des ions Fe^{2+} chargés positivement. En outre, lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique des oxyhydroxydes de fer, leur charge de surface change graduellement d'une charge positive jusqu'au atteindre une charge négative, ce qui favorise l'adsorption des Fe(II).

Quant aux oxydes d'aluminium, l'adsorption de Fe(II) n'a été étudiée que sur la boehmite (γ-AlOOH) dans un milieu anoxique (Nano et al, 2005). Il a été montré que Fe^{2+} peut être éliminé par une complexation de surface donnant lieu aux complexes $\equiv AlOFe^{+}$ à des sites de surface à faibles et fortes liaisons. Cette étude a également prouvé que les ions calcium, sulfate et hydrogénocarbonate, présents dans les eaux souterraines, n'ont pas d'effet sur l'adsorption de Fe (II).

IX. Synthèse

Cette revue bibliographique nous permet de tirer les principales conclusions suivantes :

- La présence du fer dans l'eau même en faibles quantités (>0,3 mg/L) altère la qualité des eaux souterraines.
- Les problèmes liés à la présence du fer ferreux sont d'ordre organoleptique, environnemental et industriel.
- Pour lutter contre ces problèmes, plusieurs systèmes de déferrisation ont été développés dont l'oxydation-précipitation-filtration est la méthode la plus couramment utilisée.
- Le procédé d'électrocoagulation a prouvé son efficacité dans le traitement de plusieurs polluants notamment, les métaux lourds.
- Les travaux de recherche sur l'utilisation de l'EC comme un procédé de déferrisation sont peu nombreux.
- Les quelques travaux publiés présentent certaines contradictions sur le mécanisme de déferrisation par EC.
- Dans le procédé EC, plusieurs phénomènes peuvent se produire en même temps : adsorption, précipitation, oxydation, co-précipitation.

Suite à ces conclusions, nous nous sommes fixés comme objectif général à cette thèse, l'élimination du fer dissous dans l'eau par procédé d'EC. La démarche à suivre se résume dans les points suivants :

- Etude du rôle des flocs de $Al(OH)_3$, formés en solution suite aux réactions électrochimiques dans la cellule EC, sur l'élimination du Fe(II) par oxydation et par adsorption
- Rôle des réactions d'oxydo-réduction sur l'élimination de Fe(II) dans le processus d'EC.
- Effet des ions hydrogénocarbonate et calcium, ions majeurs dans la composition chimique des eaux naturelles, sur le mécanisme et sur l'élimination du Fe(II) par EC et sur la performance du procédé.

CHAPITRE II

EFFET DE $Al(OH)_3$ SUR L'OXYDATION DU Fe(II) EN MILIEUX AQUEUX

I. Introduction

L'étude bibliographique a montré que le traitement du fer par procédé d'électrocoagulation (EC) peut faire intervenir plusieurs phénomènes : l'oxydation par l'oxygène de l'air, la précipitation et l'adsorption sur les flocs. Ce dernier mécanisme de déferrisation par adsorption d'ions ferreux a été évoqué dans la plupart des travaux (Gosh et al, 2008 ; Vasudevan et al, 2009 ; Hashim et al, 2017) comme étant le mécanisme le plus probable. Cependant, rien n'empêche d'autres phénomènes tel que l'oxydation d'intervenir. En effet, ces systèmes ne sont pas isolés et une quantité d'oxygène notable peut être dissoute dans l'eau à traiter. En outre, la précipitation suite à l'alcalinisation de la solution au voisinage de la cathode reste tout à fait envisageable considérant la faible solubilité de $Fe(OH)_2$. Ce mécanisme proposé dans le cas de l'élimination de certains métaux lourd tels que le zinc et le cuivre et le nickel (Adhoum et al, 2004 ; Heidman et al, 2007) n'a pas été proposé pour le fer.

Il est ainsi clair que l'existence simultanée de plusieurs phénomènes rend le mécanisme d'élimination du Fe(II) complexe et difficile à étudier. C'est pour cette raison que dans les travaux publiés, les chercheurs se sont limités à la discussion de leurs résultats selon le mécanisme le plus probable dans les conditions expérimentales choisies.

Dans le présent chapitre notre étude sera concentrée principalement sur l'oxydation du fer(II). L'adsorption des ions ferreux sur les flocs de $Al(OH)_3$ formés pendant l'électrolyse fera aussi partie de ce chapitre. L'objectif est de montrer l'importance de la part de ces deux phénomènes, l'adsorption et l'oxydation, dans la disparition du fer ionique du milieu réactionnel par EC.

Afin de se rapprocher des conditions réelles, les solutions étudiées dans la présente étude sont des eaux synthétiques riches en ions chlorure, sulfate et hydrogénocarbonate. D'autre part il est actuellement admis que ces anions jouent un rôle important dans la cinétique d'oxydation du fer (II) par la formation de complexes fer(II)-anion. En fonction de l'anion, certains de ces complexes inhibent partiellement (retardent) l'oxydation ($FeCl^+$, $FeSO_4°$, …) tandis que d'autres l'accélèrent ($Fe(OH)_2°$, $FeHCO_3OH$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$, …). Ainsi, plusieurs modèles mathématiques ont été développés afin d'évaluer le rôle de ces complexes dans le processus de l'oxydation. Dans la présente étude un intérêt particulier sera porté au rôle des paires d'ions faisant intervenir les sulfates et chlorures. En effet, aucune étude n'a évalué par des calculs comment ces complexes peuvent réduire la vitesse d'oxydation. La spéciation des ions ferreux et les modèles proposées dans la littérature pour la vitesse d'oxydation seront les outils à utiliser.

D'autre part, le système EC génère des flocs et les solutions deviennent des suspensions d'$Al(OH)_3$. Or, la littérature évoquée sur l'oxydation du Fe(II) montre également que certaines matières en suspension peuvent accélérer la vitesse de la réaction. Cette catalyse a été largement étudiée dans le cas des oxyhydroxydes de fer (Tamura et al, 1976 ; Tufecki et Sakariya 1996 ; Barnes et al, 2009) et de la calcite (Mettler et al, 2012 ; Hamdouni et al. 2016). Néanmoins, bien que l'hydroxyde d'aluminium possède des caractéristiques proches de celles des oxyhydroxydes de fer, le rôle de ce matériau, dans le processus d'oxydation de Fe(II) n'a, à notre connaissance, jamais été étudié.

L'étude de l'effet de ces flocs sur l'oxydation du fer (II) sera ainsi réalisée. Des suspensions d'$Al(OH)_3$ seront préparées pour servir comme milieux réactionnels. Cette partie débutera par une étude préliminaire sur l'adsorption du fer(II) sur les flocs d'aluminium en milieux anoxique.

II. Procédure expérimentale

Le principe de l'oxydation de Fe(II) suivie par précipitation est détaillé dans le premier chapitre. Nous rappelons que l'équation qui aura lieu en milieu carbonaté est la suivante :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,HCO_3^-{}_{(aq)} + \frac{1}{4}\,O_{2\ (g)} + \frac{1}{2}\,H_2O\,(l) \leftrightarrow Fe(OH)_{3\ (s)} + 2\,CO_{2(g)} \qquad \text{(R II-1)}$$

Cette réaction englobe la réaction d'oxydation proprement dite et la réaction acido-basique

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O \qquad \text{(R II-2)}$$

qui permet de maintenir un pH quasi constant tout au long de l'expérience.

II.1. Solutions de travail

Les solutions de travail ont été classées selon leur composition chimique en :

- une solution témoin T pauvre en sulfate et exempte de chlorure et $Al(OH)_3$
- deux séries de solutions (C et S)
- deux suspensions de $Al(OH)_3$ (CF et SF)

C et S désignent respectivement des solutions contenant des ions sulfate et chlorure alors que CF et SF représentent des suspensions $Al(OH)_3$ riches en chlorure et en sulfate, respectivement.

Ces milieux réactionnels aqueux dont la composition chimique est détaillée dans le Tableau II.1 ont été préparés comme suit :

Solution T : préparée par dissolution de 0,124 g /L de $FeSO_4$, $7H_2O$ dans une solution 15 mM de $NaHCO_3$.

Solutions C : préparées de la même façon que la solution T additionnée de quantités croissantes d'ions chlorure à partir du NaCl.

Solutions S : sont des solutions équivalentes à T additionnée de quantités croissantes d'ions sulfate à partir du Na_2SO_4.

Tableau II-1 : Composition chimique des solutions de travail

	Solutions								
[i] x10³ (M)	T	C1	C2	C3	C4	S1	S2	S3	S4
[Fe^{2+}]	0.45								
[HCO_3^-]	15								
[Na^+]	15	23	31	39	47	23	31	39	47
[SO_4^{2-}]	0.45					4.4	8.4	12	16
[Cl^-]	0	8	16	24	32	0			
Force ionique I x10³ (M)	17	25	33	41	49	29	41	53	64
Suspensions		CF1	SF1	CF2	SF2	CF3	SF3	CF4	SF4
[$Al(OH)_3$] (mg/L)		207		437		620		827	

Suspensions CF

Dans cette série, $Al(OH)_3$ a été formé par dissolution de $AlCl_3$,$6H_2O$ dans l'eau déminéralisée ; cette dissolution donne lieu à un pH acide proche de 3. Le pH a été ainsi ajusté par ajout d'une solution de NaOH (3M) à une valeur voisine de 7. Cet ajustement de pH a un double rôle ; d'abord, à ce pH, la solubilité de l'hydroxyde d'Al(III) est très faible et donc la quasi-totalité de la quantité d'ions Al est transformée en hydroxyde. En second lieu, la réaction $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_{2(g)}\uparrow + H_2O$ est évitée et donc la teneur en HCO_3^- reste équivalente à celle des solutions C. Ainsi, après ajustement de pH, 1,26 g/L de $NaHCO_3$ (15×10^{-3} M) ont été introduits dans la solution donnant lieu à un pH au voisinage de 8,2. Comme pour le cas des solutions, le pH de travail a été ajusté dans les suspensions par barbotage du CO_2 avant ajout de sulfate de fer. Pour chaque suspension, la quantité de coagulant ajoutée est calculée de façon à maintenir la même concentration en ions sulfate que dans les solutions C (Tableau II-1).

Suspensions SF : ces suspensions ont été préparées de la même façon que les suspensions CF. Cependant, $Al(OH)_3$ a été formé par dissolution de $AlSO_4,16H_2O$ au lieu de $AlCl_3,6H2O$. Ces suspensions ont la même concentration en ion sulfate que les solutions S (Tableau II.1).

II.2. Dispositif expérimental

Les essais d'oxydation-précipitation ont été réalisés au moyen du dispositif expérimental représenté à la figure II-1. Dans une cellule à double paroi en pyrex de 1 L, 800 mL de la solution ou de la suspension à étudier ont été introduits. Le milieu réactionnel est maintenu en contact avec l'air ambiant pour favoriser l'échange de l'O_2 et maintenir sa concentration quasi-constante tout au long de l'expérience ceci permettra par la suite de simplifier les équations de calcul de la constante de vitesse. La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 25°C par la circulation d'un thermofluide dans la double enveloppe. La solution est agitée au moyen d'un agitateur magnétique à 400 rpm en vue de garder un milieu bien homogène tout au long de l'expérience et d'assurer un bon contact air/eau.

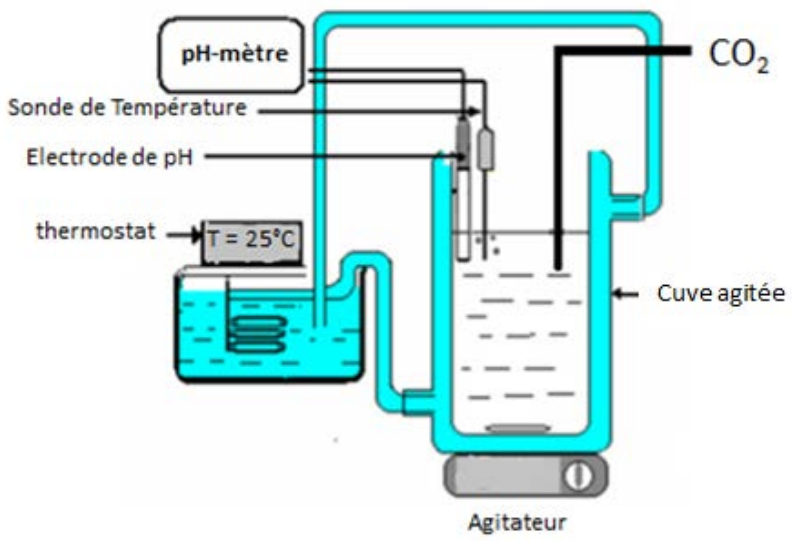


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode d'oxydation-précipitation de l'hydroxyde de fer par aération

II.3. Analyse du fer

Durant l'expérience, des prélèvements (2 mL) de la solution ont été effectués par le biais d'une seringue muni d'une membrane de filtration avec une taille de pores de 0,45 µm. Ces échantillons sont prélevés toutes les 5 puis 10 minutes tout au long de la manipulation. L'analyse du fer total est effectuée par la méthode colorimétrique en utilisant la 1,10 phénanthroline (Rodier et al, 1996).

Le principe de cette méthode est basé sur la réduction des ions fer présents dans la solution par le chlorhydrate d'hydroxylamine, tamponnés par l'acétate d'ammonium formant alors avec l'ortho-phénanthroline un complexe rouge. La coloration du complexe formé se développe en quelques minutes puis elle reste stable pendant plusieurs jours. Ce complexe présente un maximum d'absorption à 510 nm, longueur d'onde à laquelle s'effectue le dosage, dont le principe est plus détaillé dans l'annexe II, réalisé au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Le rendement d'élimination du fer ionique du milieu (RE%) est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$RE\%(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} x100\% \qquad \text{(Eq II-1)}$$

avec C_0 et C(t) sont respectivement les concentrations en mol/L du fer(II) ionique initial et au temps t.

III. Analyse thermodynamique

Il a été montré dans la littérature que Fe^{2+} présente une vitesse d'oxydation très faible à des pH acide (pH < 6) et que l'oxydation est tributaire de la formation de paires d'ions (complexes de fer(II)) tels que $Fe(OH)_2^{\circ}$ et $FeCO_3OH$. De ce fait, la caractérisation des milieux aqueux préparés pour cette étude est primordiale de point de vue des espèces ioniques formés et de la possibilité de formation de phases solides. Le calcul précis de la teneur des complexes ioniques permet de nous éclairer sur le rôle de chacun d'entre eux dans le processus de l'oxydation.

III.1. Spéciation de Fe(II)

Les milieux réactionnels choisis pour l'étude de l'oxydation de Fe(II) sont riches en ions hydrogénocarbonate, sulfate et chlorure ainsi différents complexes de Fe(II) sont susceptibles de se former. Les complexes du fer possibles ainsi que leurs constantes thermodynamiques de formation sont présentés dans le tableau II-2 (Réactions 1 à 9). Les réactions impliquant le système carbonique (10 et 11) ont été utilisées pour la détermination de la concentration en CO_3^{2-}.

D'après ce tableau, deux types de complexes de Fe(II) se distinguent. Pour la première catégorie, la concentration en anions est fortement affectée par le pH. Il s'agit des hydroxyle-Fe (II): $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2°$ et $Fe(OH)_3^-$ et des carbonate-Fe(II) : $FeCO_3°$, Fe $(CO_3)_2^{2-}$,

$FeCO_3OH^-$. La deuxième catégorie concerne des complexes avec des anions dont la concentration ne varie pas avec le pH (pour 6 <pH <8) : $FeCl^+$, $FeSO_4°$ et $FeHCO_3^+$.

Tableau II-2 : constantes thermodynamiques utilisés pour la spéciation de Fe(II)

N°	Espèce	Log K at 25 °C	Référence
1	$Fe^{+2} + HCO_3^- \leftrightarrows FeHCO_3^+$	1,44	(Chivot, 2004)
2	$Fe^{+2} + 2CO_3^{-2} \leftrightarrows Fe(CO_3)_2^{2-}$	7,45	(Chivot, 2004 ; King, 1998)
3	$Fe^{+2} + CO_3^{-2} + OH^- \leftrightarrows FeCO_3OH^-$	9,97	(Chivot, 2004)
4	$Fe^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrows FeCO_3°$	5,69	(Chivot, 2004; King, 1998)
5	$Fe^{+2} + Cl^- \leftrightarrows FeCl^+$	0,30	(King, 1998)
6	$Fe^{+2} + H_2O \leftrightarrows Fe(OH)^+ + H^+$	9,51	(Chivot, 2004 ; Baes et al., 1976)
7	$Fe^{+2} + 2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2° + 2H^+$	20,6	(Chivot, 2004 ;Baes Jr et al., 1976)
8	$Fe^{+2} + 3H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_3^- + 3H^+$	31,8	(Chivot, 2004)
9	$Fe^{+2} + SO_4^{-2} \leftrightarrows FeSO_4°$	2,24	(Chivot, 2004)
10	$CO_2, H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+$	-6,35	(Plummer and Busenberg, 1982)
11	$HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+$	-10,33	(Plummer and Busenberg, 1982)

La spéciation du fer(II) dans les milieux réactionnels a été déterminée en considérant toutes les espèces complexées et libres de Fe(II). Ainsi, une base de calcul a été établie à ce propos. Ce calcul est basé sur les équations présentées ci-dessous.

La concentration du fer total $[Fe(II)]_T$ est considérée comme la somme des concentrations de fer libre $[Fe^{2+}]$ et de complexes $[FeX]_i$:

$$[Fe(II)]_T = [Fe^{2+}]_{free} + \sum[FeX]_i \quad \text{(Eq II-2)}$$

La fraction de la paire d'ions de Fe(II), α_{FeX}, est ensuite calculée à partir des concentrations de ligands $[X]_i$ et de constantes de formation K''_{FeX} :

$$\alpha_{Fe^{2+}} = 1/(1 + \sum_i K''_{FeXi}[X]_i \quad \text{(Eq II-3)}$$

où $K'' = K(\frac{\gamma_{Fe}\gamma_X}{\gamma_{FeX}})$ et γ_i le coefficient d'activité de l'ion i

$$\alpha_{FeX} = \alpha_{Fe^{2+}} K''_{FeX}[X] \quad \text{(Eq II-4)}$$

Les coefficients d'activité des ions libres γ_i ont été calculés en utilisant l'équation de Davies (Davies, 1962) :

$$\log(\gamma_i) = -Az_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \quad \text{(Eq II-5)}$$

où $A = 1.82 \times 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}$, T est la température en K and ε est la constante dielectrique de l'eau calculée en utilisant l'équation de Malmberg :

$$\varepsilon = 87.74 - 0.40008\text{x}T + 0.0009398\text{x}T^2 - 0.000001411\text{x}T^3 \quad \text{(Eq II-6)}$$

et I est la force ionique en mol.L^{-1}, défini par : $I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i z_i^2$ où C_i et z_i sont respectivement la concentration en (mol.L^{-1}) et la charge de l'ion i.

La figure II-2 montre à titre d'exemple les résultats des calculs de la spéciation de Fe(II) dans les solutions de travail C4 et S4 (Tableau 1) dans une gamme de pH allant de 6 à 8. L'allure des courbes obtenues de l'évolution de la teneur en différentes espèces de fer(II) est similaire à celle rapportée par Santana-Casiano et al (2004) dans le cas de solutions d'eau de mer.

Les complexes de premier type cités ci-dessus, où la concentration de l'anion dépend du pH, trouvent leurs teneurs augmentées dans la solution avec le pH. A titre d'exemple, la fraction molaire de $Fe(OH)^+$ passe de $1{,}3.10^{-4}$ à $11{,}2.10^{-4}$ et celle de $FeCO_3OH^-$ passe de $4{,}25.10^{-5}$ à 366.10^{-5} respectivement quand le pH augmente de 6 à 8 en milieu chlorure. Cependant, avec l'augmentation du pH, la concentration des complexes d'anions dont la teneur en solution est indépendante du pH (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), diminue d'une manière significative. La fraction des paires d'ions $FeCl^+$, $FeSO_4°$et $FeHCO_3^+$ passe, respectivement pour des pH 6 à 8, de $2{,}16.10^{-2}$, $1{,}23.10^{-2}$ et $1{,}4.10^{-1}$ à $0{,}18.10^{-2}$, $0{,}106.10^{-2}$,et $0{,}12.10^{-1}$. Hormis les espèces Fe^{2+}, $FeCl^+$ (cas des solutions C) et $FeSO_4^\circ$, les calculs montrent aussi que les espèces $FeCO_3^\circ$ et $FeHCO_3^+$ dominent la spéciation.

Au pH de travail (pH 6,5), les espèces du Fe(II) les plus importantes ([FeX] $>10^{-6}$ M; $\alpha_{FeX} > 10^{-2}$) dans les solutions C sont dans l'ordre d'importance suivant: Fe^{2+} libre, $FeCO_3°$, $FeHCO_3^+$, $FeSO_4°$, $FeCl^+$ (or $FeCl^+$, $FeSO_4°$ en fonction de la teneur en chlorure). Cependant, dans les solutions S, les espèces prédominant la spéciation sont comme suit : Fe^{2+} libre, $FeCO_3°$, $FeHCO_3^+$ et $FeSO_4°$ (où les concentrations en $FeSO_4°$ et $FeHCO_3^+$ dépendent de la concentration en sulfate). Les complexes, connus comme étant des espèces très réactives et facilement oxydables (King, 1998; Morgan and Lahav, 2007) comme $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2°$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$, $FeCO_3OH^-$ ont des teneurs très faibles ([FeX]$<10^{-6}$ M; $\alpha_{FeX} < 10^{-2}$) dans la solution.

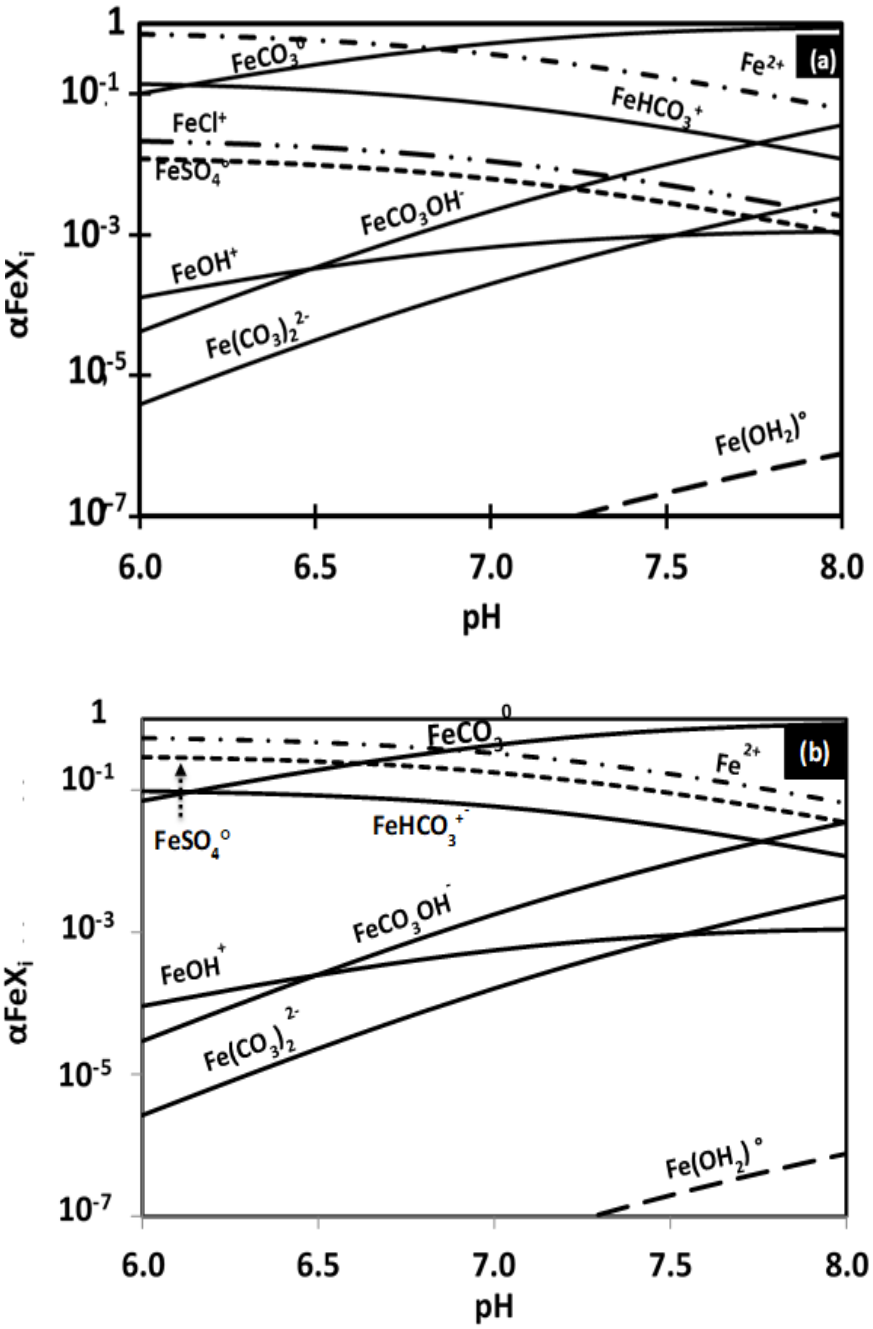


Figure II-2 : Spéciation du Fe(II) dans les solutions (a) C4 et (b) S4 à pH 6-8 et à 25°C

III.2. Etat de saturation des solutions et des suspensions

Dans les systèmes étudiés, les espèces du fer (II) qui présentent un produit de solubilité faible pourront se former tels que la sidérite $FeCO_{3(s)}$ (K_{sp} = 1,58.10^{-11} (Greenberg and Thomson, 1992)) et l'hydroxyde de fer (FH), $Fe(OH)_{2(s)}$ (K_{sp} = 5,75.10^{-16} (Chivot, 2004). En effet, il est important de savoir si les solutions de travail sont sursaturées par rapport à ces deux solides ($FeCO_{3(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}$). Ceci va permettre de s'assurer par la suite si la disparition des ions

ferreux de la solution pendant les essais d'oxydation est uniquement due à son oxydation et sa précipitation sous forme d'hydroxyde de fer (III) ou si la formation des solides ferreux prend aussi part dans le rendement de l'élimination du fer ionique. Ainsi, le calcul du coefficient de sursaturation Ω relatif à chacune de ces deux espèces a été effectué pour chaque solution de travail en utilisant les équations suivantes :

$$\Omega_{sidérite} = \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]\gamma_{Fe^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}}{K_{sp(sidérite)}} \quad \text{(Eq II-7)}$$

$$\Omega_{FH} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2\gamma_{Fe^{2+}}\gamma_{OH^-}^2}{K_{sp(FH)}} \quad \text{(Eq II-8)}$$

où *[i]* et γ_i sont respectivement la concentration et le coefficient d'activité ionique de l'ion libre *i*. K_{sp} est le produit de solubilité du solide à considérer. Le Tableau II-3 montre les valeurs de Ω au pH de travail 6,5.

Tableau II-3 : Coefficients de saturation de la sidérite et du $Fe(OH)_2$ pour les différents milieux étudiés

Solutions/suspensions									
	T	**C1**	**C2**	**C3**	**C4**	**S1**	**S2**	**S3**	**S4**
$\Omega_{FH} \times 10^4$	9,1	8,7	8,4	8,1	7,8	7,7	6,8	6,2	5,7
$\Omega_{sidérite}$	18	16,8	15,9	15,1	14,5	14,8	12,8	11,5	10,4

L'analyse de ce tableau montre que les solutions considérées sont sous-saturées par rapport à $Fe(OH)_2$ puisque les valeurs des coefficients de sursaturation sont nettement inférieures à 1. Toutefois, les solutions de travail sont toutes sursaturées en sidérite $FeCO_3$ ($10 < \Omega < 18$). Ces solutions seront de plus en plus saturées en ces deux espèces si le pH augmente comme le montre la figure II-3 pour le cas de la solution T. Les coefficients atteignent $8{,}22.10^{-2}$ par rapport à $Fe(OH)_{2(s)}$ et 51,1 pour le cas de $FeCO_{3(s)}$ à pH 8. De ce fait, travailler à un pH faible permet de réduire voir et d'éviter d'autres réactions à part l'oxydation.

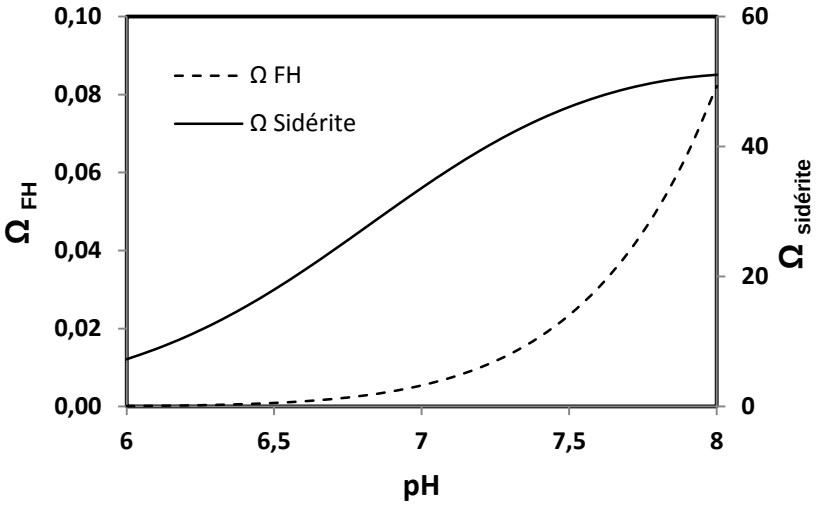


Figure II-3 : Evolution des coefficients de sursaturation de $FeCO_3$ et $Fe(OH)_2$ de la solution T en fonction du pH

IV. Etude cinétique de l'oxydation de Fe(II) ionique

IV.1. Essai type d'oxydation-précipitation

Dans ce paragraphe un essai d'oxydation du fer (II) sera détaillé afin de montrer les calculs cinétiques et l'interprétation des données issues de ces expériences. Le milieu réactionnel choisi est la solution témoin T (Tableau II-1). La figure II-4 montre l'évolution en fonction du temps du rendement de déferrisation (RE% (Eq II-1)) et du pH du milieu.

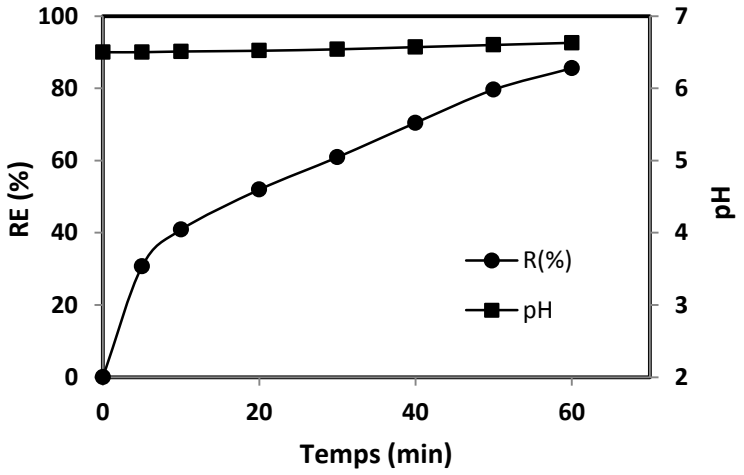


Figure II-4: Evolution du (a) rendement d'élimination du Fe(II)
(b) pH au cours du temps : solution T

D'après la Figure II-4, il apparaît que le rendement de déferrisation augmente le plus rapidement pendant les 10 premières minutes. L'élimination du fer ionique est marquée par

une coloration jaune-orange qui devient de plus en plus foncée. Cette couleur est caractéristique de l'hydroxyde de fer(III). Ceci prouve ainsi que l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} par l'oxygène de l'air est suivie par la précipitation des ions ferrique selon la réaction (R II-1). Le pH du milieu reste quasi stable pendant toute la durée de l'essai. En effet, étant donné que les réactions ont lieu en milieu carbonaté ($[HCO_3^-] = 15\times10^{-3}$ M), les protons libérés suite à cette réaction vont réagir avec les ions HCO_3^- selon l'équation de la réaction (R.II.2) ce qui procure au milieu un effet tampon. La légère augmentation de 0,13 unités de pH à la fin de l'expérience (t =60 min) s'explique par le dégazage du CO_2 dissous et la baisse de la teneur de HCO_3^-.

L'identification de la nature du précipité formé par diffraction des rayons X (DRX) (Figure II-5) au moyen du logiciel HighScore, montre que le solide est majoritairement amorphe. Seuls quelques pics larges et peu intenses caractéristiques de la lépidocrocite (FeOOH) sont identifiés sur le diffractogramme.

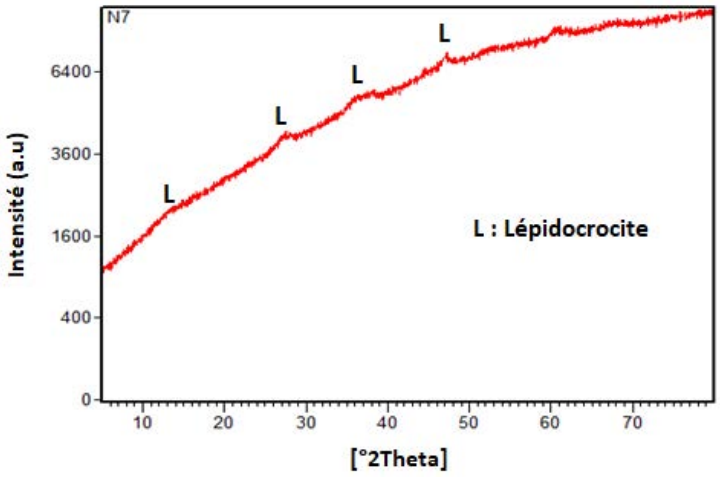


Figure II-5 : Le diffractogramme des rayons X du solide récupéré de la solution T

Cette analyse permet de conclure que la sidérite $FeCO_{3(s)}$ ne se forme pas bien que le système étudié soit le plus sursaturé en cette espèce ($\Omega = 18$) (Tableau II-3). Ceci est en accord avec la littérature où il a été signalé par Greenberg and Thomson (1992) et Jimenez-Lopez and Romanek (2004) que la sidérite précipite avec une vitesse très lente même pour des coefficients de sursaturation importants par rapport à celui enregistré pour le cas de nos solutions.

Analyse cinétique

A partir des analyses du fer (II) au cours du temps, il est possible de déterminer la constante de vitesse de la réaction d'oxydation en utilisant l'équation de vitesse (Eq.I-6) présentée dans le premier chapitre, rappelée ci-dessous :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k_{app}[O_2][Fe(II)][OH^-]^2 \qquad \text{(Eq II-9)}$$

Le pH, donc la teneur en OH^-, est constant au cours de l'expérience (Figure II-4). La solution est tout au long de l'expérience maintenue en contact avec l'air atmosphérique pour garder un équilibre entre l'oxygène dissous et l'oxygène de l'air. Ainsi, il est possible de simplifier l'équation de la vitesse comme suit :

$$\frac{-d[Fe(II)]}{dt} = k'[Fe(II)] \qquad \text{(Eq II-10)}$$

où k' = k $[O_2]$ $[OH^-]^2$: la constante apparente de la vitesse d'oxydation de Fe(II) en s^{-1}.

L'intégration de l'équation (Eq II-10) donne une équation du premier ordre représentée comme suit :

$$ln\frac{[Fe(II)]}{[Fe(II)]_0} = -k't \qquad \text{(Eq II-11)}$$

$[Fe(II)]$ et $[Fe(II)]_0$ sont les concentrations en fer à un temps t et à t = 0 min, respectivement.

Cette équation est caractérisée par une dépendance linéaire du logarithme népérien de la concentration de fer en fonction du temps. Cette dépendance représente la pente de l'équation correspondant à la constante cinétique de la vitesse d'oxydation de Fe(II). La figure II-6 représente la variation de $ln\frac{[Fe(II)]}{[Fe(II)]_0}$ en fonction du temps pour la solution T donnant une constante de vitesse d'oxydation k' = 0,03 min^{-1} soit k' = 5. 10^{-4} s^{-1} avec un coefficient de corrélation de 0,99.

IV.2. Effet des ions chlorure et sulfate

En électrocoagulation, si les ions chlorure et sulfate ne proviennent pas de l'effluent traité, leur présence peut être associée à l'ajout de l'un des électrolytes fréquemment utilisés : NaCl ou Na_2SO_4. L'effet des ions Cl^- et SO_4^- sur la réaction d'oxydation du Fe(II) a été largement étudié (Tamura et al, 1976, Millero et Izaguirre, 1989). Dans cette partie, cet effet sera évalué en se basant sur les calculs de spéciation du Fe(II) précédemment établie en exploitant différents modèles cinétiques

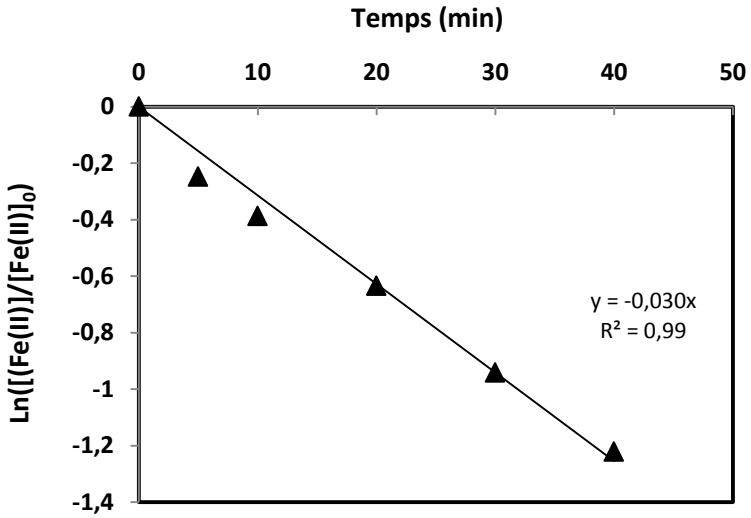


Figure II-6 : Variation de ln(Fe(II)) en fonction du temps pour la solution T

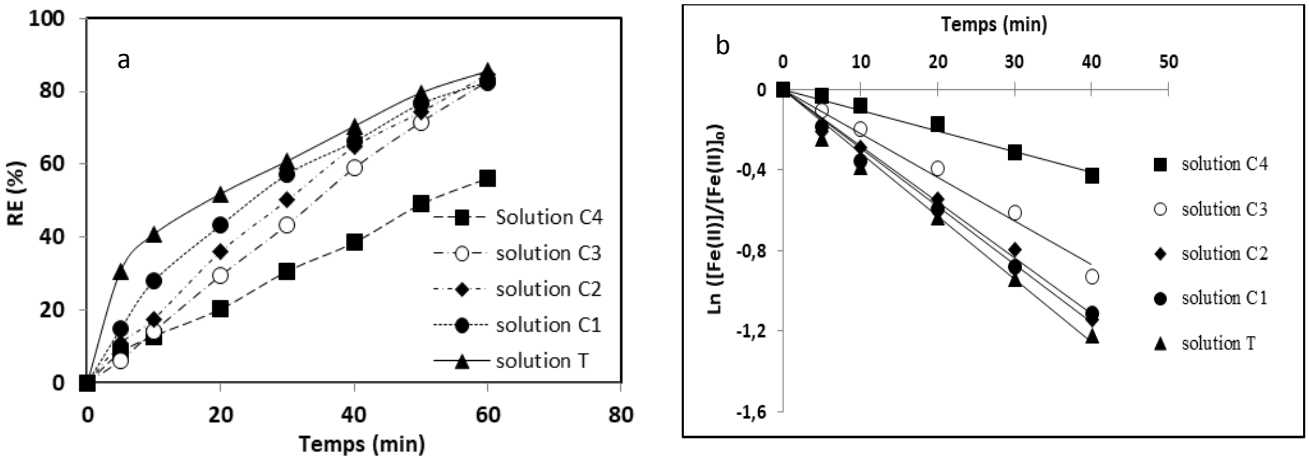


Figure II-7 : Variation du (a) rendement d'élimination de Fe(II) (b) Ln(Fe(II)) en fonction du temps pour les solutions T, C1, C2, C3, C4

IV.2.1. Ions chlorure

Les essais d'oxydation-précipitation en présence des ions chlorure ont été réalisés dans les solutions (T, C1, C2, C3, C4) à différentes quantités de Cl^- comme l'indique le tableau II-1. La figure II-7 présente le rendement d'élimination du Fe(II) relatif à chaque solution en fonction du temps.

Cette figure révèle une réduction du fer éliminé qui est d'autant plus importante que la quantité du NaCl introduite augmente. A t = 20 min, le rendement d'élimination de Fe(II) enregistrée pour la solution T exempte de chlorure est de l'ordre de 51%. Ce rendement diminue pour les solutions C1 (43%), C2 (36%), C3 (29%) et C4 (20%), où la concentration en ions chlorure est respectivement de 8, 16, 24 et 32 mM. Le rendement d'élimination de Fe(II) continue à augmenter en fonction du temps pour les solutions T, C1, C2 et C3 pour atteindre 85% à la fin de l'expérience (t =60 min) alors qu'il ne dépasse pas 56% pour la solution la plus riche en ions chlorure (C4). Il semble que la présence des ions chlorure affecte seulement la vitesse d'élimination de Fe(II) surtout pendant les premières 30 min mais n'influence pas le rendement final pour des teneurs inférieures à 24 mM. Cet effet retardateur des ions chlorure est évalué en déterminant la constante de vitesse relative à chaque solution C en utilisant l'équation (Eq.II.10). La figure II-7-b montre les données en échelle semi-logarithmique pour estimer la constante de vitesse *k'* d'oxydation de Fe(II) (pente de la droite) déterminé par régression linéaire pour chaque solution C. Pour toutes les expériences réalisées, le coefficient de corrélation obtenu est de l'ordre de 0,99. Les constantes *k'* déterminées pour chaque solution étudiée sont présentées dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : constantes de vitesse *k'* des solutions C

Solutions C	T	C1	C2	C3	C4
$[Cl^-].10^3$ (M)	0	7,9	16	24	32
$k'.10^4$ (s^{-1})	5,0	4,7	4,5	3,5	2,9
Coefficient de corrélation R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Les résultats montrent que la constante cinétique *k'* diminue légèrement dans les solutions C1 et C2, elle passe de 5.10^{-4} s^{-1} pour la solution T (0 M NaCl) à $4,5.10^{-4}$ s^{-1} pour la solution C2 (16.10^{-3} M NaCl), respectivement. Pour des solutions encore plus riches en NaCl tel que le milieu C3, k' est réduite de 30%. La vitesse d'oxydation est presque deux fois plus importante en absence (solution T) qu'en présence de NaCl à 0.032 M (C4).

IV.2.2. Ions sulfate

Les essais d'oxydation-précipitation en présence des ions sulfate ont été effectués à partir des solutions à différentes concentrations de SO_4^{2-} (T, S1, S2, S3, S4) comme l'indique le Tableau II.1. La figure II-8-a illustre le rendement d'élimination du Fe(II) relatif à chaque solution en fonction du temps. En augmentant la teneur en sulfate, une réduction du rendement d'élimination du Fe(II) par rapport à la solution témoin est observée. Contrairement au cas des chlorures où le rendement diminue avec l'ajout des quantités croissantes de NaCl, l'effet des sulfate est similaire quelques soit la concentration jusqu'à 25 min. Au-delà de ce temps, l'augmentation du rendement prend de l'importance avec la diminution de la teneur en sulfate. A t = 60 min, le rendement d'élimination de Fe(II) enregistrée pour la solution T (85%) est plus élevé que les rendements obtenus avec les solutions S1 (77,5%) et S2 (73%) qui sont eux-mêmes supérieurs au rendement de la solution S3 (65%). Pour la solution S4, l'abattement du fer ionique est encore plus faible et ne dépasse pas 59%.

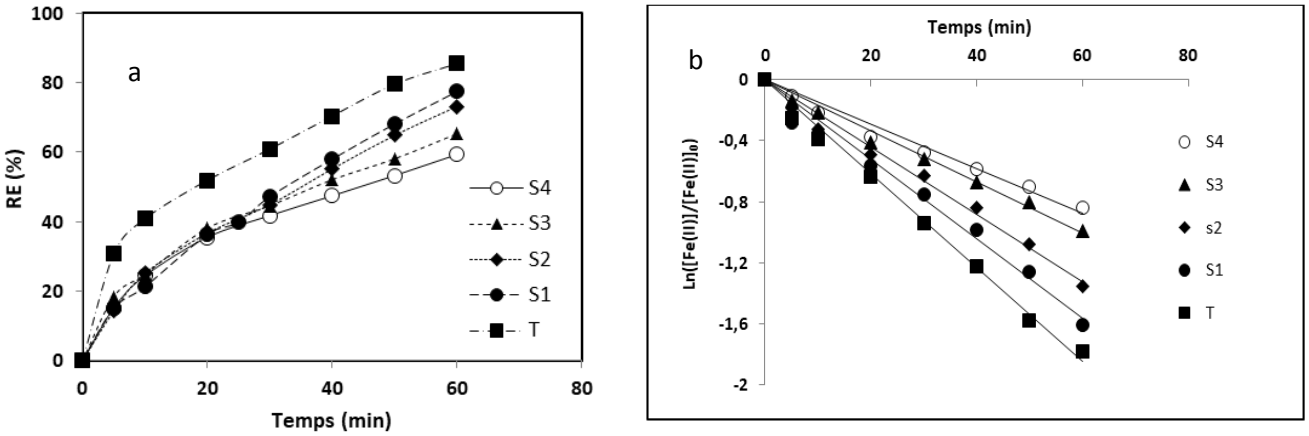


Figure II-8: Variation du (a) rendement d'élimination du Fe(II) et (b) ln((Fe(II)) en fonction du temps pour les solutions T, S1, S2, S3, S4

La figure II-8-b montre que l'ajout des quantités croissantes de sulfate à la solution T réduit la vitesse de l'oxydation du Fe(II). Les valeurs des constantes de vitesse de Fe(II) déterminées sont présentées dans le tableau II-5.

Tableau II-5 : constantes de vitesse *k'* des solutions S

Solutions	T	S1	S2	S3	S4
$[SO_4^{2-}].10^3$ (M)	0.45	4.4	8.4	12	16
$k'.10^4$ (s^{-1})	5.0	4.2	3.3	2.8	2.3
Coefficient de corrélation R^2	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98

Ce tableau montre que la vitesse d'oxydation pour la solution S1 contenant 5 fois la quantité de SO_4^{2-} de la solution T est réduite de 16% par rapport à la vitesse de la solution T. En ajoutant des quantités croissantes de sulfate correspondant à 17 fois (S2) et 24 fois (S3) plus élevées que la teneur de la solution T, *k'* diminue de 34% et 44% respectivement. Cette réduction de la vitesse d'oxydation dépasse 50% dans la solution S4. En comparaison avec le comportement cinétique des solutions C, SO_4^{2-} a un effet plus important sur la vitesse de la réaction d'oxydation de Fe(II) que l'ion Cl^-. En effet, avec 16×10^{-3} M de chaque ion, la constante de vitesse est deux fois moins importante dans la solution contenant des ions sulfate (S4) par rapport à la solution riche en ions chlorure (C2). Ces données confirment l'effet inhibiteur plus important de SO_4^{2-} mentionné dans la littérature (Tamura et al, 1976 ; Millero et Izaguirre, 1989) que celui induit par les ions Cl^-.

IV.2.3. Discussion

Au vu des résultats obtenus en milieu chlorure et sulfate, il apparait que ces deux anions retardent la cinétique d'oxydation du Fe(II). Cet effet, largement évoqué dans la littérature (Tamura et al, 1976 ; Millero et Izaguirre, 1989), a été étudié dans différents milieux réactionnels et dans un large intervalle de force ionique. A titre de rappel sur les différentes explications fournies, Tamura et al (1976) ont proposé un mécanisme dans lequel les espèces qui réagissent sont $FeOH^+$, FeX et les espèces dissociées de l'oxygène hydraté O_2OH. Ainsi, l'effet des anions Cl^- et SO_4^{2-} est attribué à la formation du complexe FeX (X : Cl^-, SO_4^{2-}) qui entre en compétition avec l'espèce la plus réactive $Fe(OH)^+$ pour atteindre O_2OH^-. Cependant, Millero et Izaguirre (1989) ont expliqué la réduction de la constante de vitesse d'oxydation en présence de Cl^- ou SO_4^{2-} à la formation respectivement de $FeCl^+$ et $FeSO_4°$ ayant une vitesse d'oxydation faible. Il a été rapporté par d'autres études (Wehrli et al, 1990) que les espèces de fer réagissent individuellement avec O_2 mais avec des vitesses différentes. $FeCl^+$ et $FeSO_4°$ sont considérées comme des espèces faiblement réactives, alors qu'elles dominent dans la spéciation de Fe(II) ce qui contribue à réduire significativement le taux d'oxydation. Ainsi, King (King, 1998) a développé un modèle cinétique qui a permis d'expliquer que les ions sulfate et chlorure influencent l'oxydation du fer suite à l'augmentation de la force ionique et à la complexation anionique du Fe(II).

Dans l'objectif d'apporter plus d'explications de l'effet de ces ions, les calculs de spéciation ont été associés aux résultats de l'étude cinétique. Le Tableau II-6 présente ainsi les fractions molaires des espèces réactives et des espèces prédominantes dans la spéciation de Fe(II) pour les deux milieux étudiés.

Tableau II-6 : Fractions molaires des espèces prédominantes et des espèces réactives dans les deux milieux chlorure et sulfate

Milieu réactionnel		**I (x10³mol/L)**	**α (FeX)**					**k' (x10⁴ s⁻¹)**
			$Fe(OH)_2^0$ α x 10⁹	$Fe(CO_3)_2^{2-}$ α x 10⁵	$FeHCO_3^+$ α x 10	$FeCO_3°$ α x 10	$FeCl^+$ α x 10³	
T		17	8,2	4,0	1,3	3,1	0	5
Milieu Chlorure	C1	25	8,0	3,7	1,3	3,0	4,9	4,7
	C2	33	7,7	3,5	1,2	2,8	9,4	4,5
	C3	41	7,5	3,3	1,2	2,7	13,6	3,5
	C4	49	7,4	3,2	1,1	2,6	17,6	2,9
			$Fe(OH)_2^0$ α x 10⁹	$Fe(CO_3)_2^{2-}$ α x 10⁵	$FeHCO_3^+$ α x 10	$FeCO_3°$ α x 10	$FeSO_4°$ α x 10³	
Milieu sulfate	S1	29	7,1	3,3	1,1	2,6	11,0	4,2
	S2	41	6,4	2,8	1,0	2,3	17,1	3,3
	S3	52	5,9	2,5	0,9	2,1	21,6	2,8
	S4	64	5,5	2,3	0,8	1,9	25,2	2,3

Ce tableau montre que la réduction de la vitesse d'oxydation observée avec des quantités croissantes de Cl^- et SO_4^{2-} dépend des fractions molaires de $FeCl^+$ et $FeSO_4^\circ$. Considérons par exemple les solutions C, si α_{FeCl^+} passe de 4,9.10⁻³ à 17,6.10⁻³, *k'* diminue de 4,7.10⁻⁴ à 2,9.10⁻⁴ s⁻¹. Néanmoins, l'augmentation seule de la fraction de $FeCl^+$ ou $FeSO_4°$ n'affecte pas ou que légèrement la valeur de *k'* en raison de leur faible vitesse d'oxydation en comparaison avec $Fe(OH)_2°$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ and $FeCO_3OH^-$ comme le montre le tableau II-7 qui rassemble les différents constantes de vitesse présenté ultérieurement (King, 1998; Santana-casiano, 2004). De ce fait, l'hypothèse de la compétition entre les deux espèces $FeCl^+$ et $FeSO_4^\circ$ avec les espèces les plus réactives pour réagir avec l'oxygène (Millero et Izaguirre, 1989; Tamura et al, 1976) ne peut pas expliquer l'effet des espèces de sulfate et de chlorure sur la vitesse d'oxydation du fer.

L'analyse du tableau II-6 permet ainsi de conclure qu'avec l'augmentation des teneurs de ces complexes et de la force ionique, les concentrations des espèces les plus réactives ($Fe(OH)_2°$ et $Fe(CO_3)_2^{2-}$) et celle des complexes qui prédominent la spéciation ($FeCO_3^\circ$ et $FeHCO_3^+$) deviennent de plus en plus faibles (Tableau II-5). A titre d'exemple, dans les solutions S, la fraction de l'espèce la plus réactive ($Fe(CO3)_2^{2-}$) et cella la plus dominante ($FeCO_3°$) passe respectivement de 3,3.10⁻⁵ à 2,3.10⁻⁵ et de 0,26 à 0,19 lorsque $\alpha_{FeSO_4^0}$ a augmenté de 0.011 à

0,025. Cela peut maintenant expliquer l'effet indirect des espèces de chlorure et de sulfate sur la diminution de la constante k_{app} globale, puis k'.

Les calculs montrent aussi que, pour des concentrations proches de Cl^+ et SO_4^{2-} (C1 and S2) (Tableau II-1), $\alpha_{FeSO_4^0}$ est 34 fois plus importante que α_{FeCl+} malgré la force ionique plus élevée de la solution S2 (Tableau II-5). La teneur en espèces réactives est donc plus grande dans la solution C1 qu'avec la solution S2 ; $\alpha_{Fe(CO3)_2^{2-}}$ est égale a $3{,}7.10^{-5}$ et $2{,}8.10^{-5}$ dans ces deux solutions C1 et S2, respectivement. Cela explique l'effet significatif des ions sulfate sur la vitesse d'oxydation ($k'_{S2} = 3.3\ s^{-1}$) par rapport aux ions chlorure ($k'_{Cl} = 4.7\ s^{-1}$).

Pour la même force ionique, (cas des solutions S2 et C3, $I = 41.10^{-3}$ M), $\alpha_{FeSO_4^\circ}$ est plus importante que α_{FeCl^+} (Tableau II-5) bien que Cl^- ait la teneur la plus élevée. Par conséquent, les fractions molaires des espèces les plus réactives diminuent davantage dans les milieux sulfatés. Ainsi, $\alpha_{Fe(CO3)_2^{2-}}$ qui est voisine de $3{,}3.10^{-5}$ pour la solution C3, n'est que d'environ $2{,}8.10^{-5}$ pour le milieu S2. Ce résultat explique une fois de plus l'effet plus prononcé des ions sulfate par rapport aux chlorures et confirme que l'effet de ces anions consiste principalement à réduire la fraction des espèces qui dominent la vitesse de la réaction.

IV.2.4. Simulation de la cinétique d'oxydation du Fe(II) ionique

Certains travaux se sont intéressés à la modélisation de la cinétique d'oxydation de Fe(II). Le modèle de spéciation / oxydation combinés de King (1998) a permis de prédire les vitesses d'oxydation observés dans l'eau des lacs, des solutions salines et dans l'eau de mer. Le modèle cinétique établi par Santana-Casiano (2004) a révélé le rôle important des carbonates dans la vitesse d'oxydation de Fe(II). Dans l'étude de Pham and Waite (2008), le modèle cinétique établit est caractérisé par son applicabilité à de faibles concentrations en Fe(II).

Selon ces modèles développés pour décrire l'oxydation du fer ferreux, les valeurs de la constante de vitesse apparente globale k_{app} ont été calculées comme la somme pondérée des constantes de vitesse d'oxydation des espèces individuelles pouvant se former dans la solution. Ainsi k_{app} s'écrit comme suit :

$$k_{app} = 4\ (k_{Fe^{2+}}\ \alpha_{Fe^{2+}} + \sum k_{FeX_i} \propto_{FeX_i}) \qquad \text{(Eq II-11)}$$

où k_{FeX} est la constante de vitesse d'oxydation apparente de l'espèce FeX et le facteur 4 reflète la stœchiométrie de l'oxydation du Fe (II) par l'oxygène. Le tableau II-7 présente certaines constantes de vitesse d'oxydations apparentes déterminées en utilisant différents modèles (King, 1998; Pham and Waite, 2008; Santana-Casiano et al, 2004).

Tableau II-7 : Constantes de vitesse d'oxydation apparentes des espèces de Fe(II) selon la littérature, T=25°C et I = 0 M

Espèces	$\log k_{app,0}$ ($M^{-1}min^{-1}$)		
	King (1998)	Santana et al. (2004)	Pham and Waite (2008)
Fe^{+2}	-4,26	-0,20	1,24
$Fe(OH)^{+}$	2,62	3.19	3,74
$Fe(OH)_2°$	7,72	9.37	7,54
$FeHCO_3^{+}$	<1,9	0.02	lent, n.d
$FeCO_3°$	<1,4	0.02	lent, n.d
$Fe(CO_3)_2^{2-}$	5,82	6.49	5,74
$FeCO_3OH^{-}$	4,0	4.67	4,44
$FeCl^{+}$	lent,n.d.	-0.20	lent,n.d
$FeSO_4°$	lent, n.d	-0.20	lent,n.d

La constante de vitesse de chaque espèce de Fe(II) à force ionique nulle (I = 0), $k_{app,0}$ a été déterminée en considérant les forces ioniques des milieux étudiées dans les travaux précédents (King, 1998; Pham and Waite, 2008; Santana-Casiano et al, 2004) en se basant sur l'équation suivante:

$$\log k_{app,0} = \log k_{app,I} - aI^{0.5} - bI \qquad \text{(Eq II-12)}$$

où $k_{app,0}$ et $k_{app,I}$ sont les constantes apparentes des vitesse d'oxydation des espèces de Fe(II) à une force ionique nulle et I (en mol/L) avec a = -1.338 et b = 0.5747 (King, 1998).

Ces différents modèles cinétiques ont été appliqués aux résultats de notre étude. Les constantes de vitesse apparente relatives à chaque espèce ont été recalculées pour chaque cas de solution à partir de l'équation II-12 considérant la force ionique des solutions. Les valeurs théoriques des constantes de vitesses globales des réactions d'oxydation relatives à chaque solution étudiée ont été comparées aux valeurs expérimentales (Tableau II-8).

Tableau II-8 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) obtenues par cette étude et par les modèles de (1) Santana-Casiano (2004) (2) King (1998) (3) Pham and Whaite (2008)

Milieu réactionnel		**k' (1) ($x10^4$ s^{-1})**	**k' (2) ($x10^4$ s^{-1})**	**k' (3) ($x10^4$ s^{-1})**	**k' de ce travail ($x10^4$ s^{-1})**
	T	1,7	5,0	4,5	5,0
Milieu chlorure	C1	1,4	4,4	4,1	4,7
	C2	1,3	3,9	3,7	4,5
	C3	1,2	3,5	3,4	3,5
	C4	1,1	3,3	3,2	2,9
Milieu sulfate	S1	1,2	3,9	3,5	4,2
	S2	1,0	3,1	2,9	3,3
	S3	0,8	2,6	2,5	2,8
	S4	0,7	2,3	2,2	2,3

Ce tableau montre que, quel que soit le modèle cinétique appliqué, la constante de vitesse d'oxydation k' calculée se réduit avec des quantités croissantes en ions sulfates ou chlorures, ce qui est en accord avec les résultats de notre étude. Les valeurs k' déterminées expérimentalement sont plus proches des valeurs calculées par les modèles de King et Pham. La Figure II-9 donne une représentation comparative des constantes de vitesse d'oxydation obtenues par notre étude et calculées avec les trois modèles cinétiques en fonction de la force ionique de chaque solution.

Cette figure illustre bien la bonne concordance entre les valeurs de k' déterminées expérimentalement et celles prédites par le modèle de King malgré les concentrations élevées de Fe(II) (0,45 mM) et HCO_3^- (15 mM) en comparaison avec les teneurs respectivement dans l'étude de King 0,005 et 2,3 mM. Ce résultat confirme l'applicabilité du modèle pour différent types d'eau (King, 1998). En effet, il montre que son modèle est valable pour les eaux naturelles y compris l'eau de mer.

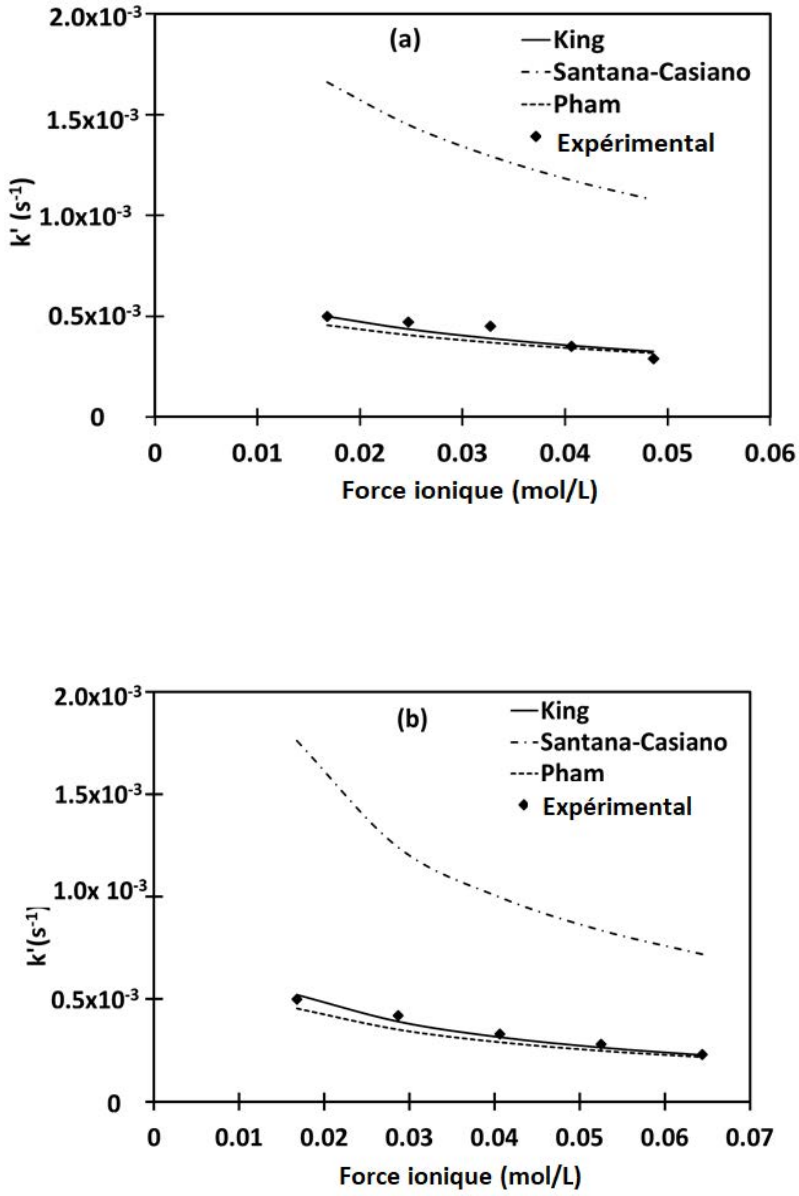


Figure II-9 : Valeurs de *k'* mesurées et calculées par les modèles de King, Santana-Casiano et al et Pham and Waite en milieu (a) chlorure (b) sulfate

La différence importante obtenue avec le modèle de Santana-Casiano (Santana-Casiano et al, 2004) peut être attribuée à la constante de vitesse d'oxydation des espèces les plus réactives (Tableau II-7). La constante d'oxydation rapportée par King (King, 1998) de $Fe(OH)_2°$ correspond à $1{,}67.10^5$ M^{-1} s^{-1}, celle de $Fe(CO_3)_2^{2-}$ vaut $2{,}1.10^3$ M^{-1} s^{-1} alors que Santana-Casiano et al (2004) ont obtenu des valeurs de $7{,}67.10^6$ $M^{-1}s^{-1}$ et $1{,}0.10^4$ $M^{-1}s^{-1}$, respectivement.

IV.2.5. Contribution des espèces du Fe(II) dans l'oxydation du Fe(II)

Afin de déterminer la contribution de chaque espèce FeX dans la vitesse globale d'oxydation, la formule suivante, déterminée à partir de l'équation (Eq I-7), a été utilisée :

$$contribution\ (\%) = \frac{4k_{FeX_i} \propto_{FeX_i}}{k_{app}} \text{ x } 100 \qquad \text{(Eq II-13)}$$

Les calculs de ces contributions effectués en utilisant les constantes de vitesse de FeX obtenus par le modèle de King, ont permis de tracer les courbes de la figure II-10. Vu que les solutions C et S présentent des forces ioniques différentes, il a été choisi de tracer les taux de contribution en fonction de la force ionique.

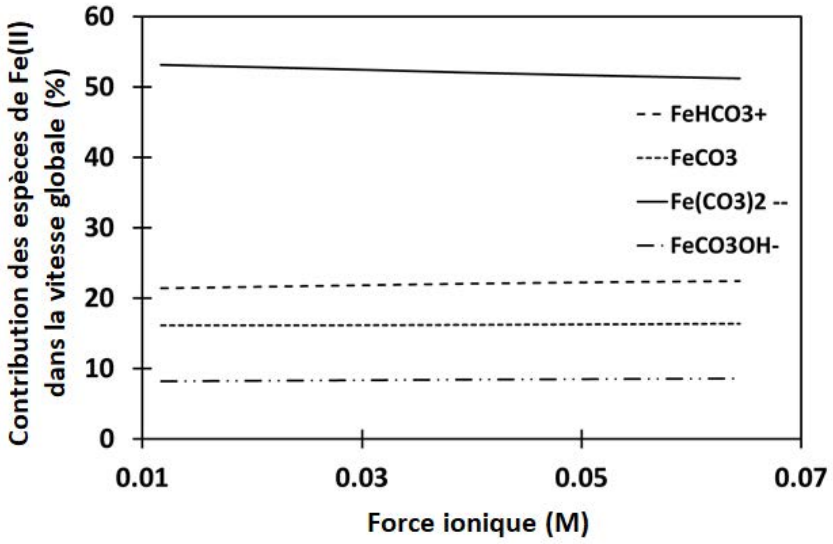


Figure II-10 : Contribution des espèces de Fe(II) dans la vitesse apparente d'oxydation dans les deux milieux sulfate and chlorure (*I* varie par ajout de Na_2SO_4 ou NaCl à la solution T)

Les calculs montrent quatre espèces qui prédominent la vitesse d'oxydation. Ces espèces sont toutes carbonatées et contribuent à plus que 98% dans la valeur de *k'* : $Fe(CO3)_2^{2-}$ (plus de 52% de la vitesse globale d'oxydation), $FeHCO_3^+$ (~21%), $FeCO_3°$ (~17%) et $FeCO_3OH^-$ (~8%). Elles contribuent avec quasiment les mêmes taux quelques soit le milieu réactionnel étudié indépendamment de la teneur en anions chlorure et sulfate. L'effet dominant des espèces du carbonate dans la constante de vitesse d'oxydation globale peut être attribué aux fortes concentrations totales en Fe(II) et en bicarbonate. En effet, selon la figure II-2, les espèces $FeCO_3°$ et $FeHCO_3^+$ présentent des teneurs importantes dans le milieu alors que la contribution des espèces $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$ peut être expliquée par la forte valeur de leur constante de vitesse (Tableau II-7).

A un pH comparable à celui de la présente étude (pH 6,5), Santana-Casiano et al, 2004 montrent que dans la constante de vitesse globale d'oxydation de 0,02 mM de Fe(II) en milieu NaCl (0,7 M) – $NaHCO_3$ (2 mM), $Fe(OH)_2°$ contribue à 80%. Les contributions de $Fe(CO_3)_2^2$, $FeOH^+$ et $FeCO_3OH^-$ représentent les 20% restants. Si la concentration en hydrogénocarbonate augmente à 9 mM, Fe $(CO_3)_2^{2-}$ devient l'espèce qui domine la vitesse

d'oxydation et contribue à ~ 75% au lieu de $Fe(OH)_2°$. Au même pH, et pour des concentrations en ions ferreux encore plus basses (0,005 mM) avec 2,3 mM en hydrogénocarbonate, King (1998) a montré que les espèces les plus réactives pour l'oxydation étaient dans l'ordre $Fe(CO_3)_2^{2-}$ (~50%), $Fe(OH)_2°$ (~25%), $FeCO_3OH^-$ (~15%) et $Fe(OH)^+$ (~8%). Pour des concentrations de 50 à 100 nM de Fe(II), Pham and Waite (2008) ont rapporté que l'oxydation est majoritairement due à l'effet de Fe^{2+} (~60% de la vitesse globale), $FeCO_3°$ (~20%) et $FeOH^+$ (~5%).

L'ensemble de ces données permet de conclure que, pour un pH donné, les espèces prédominantes dans l'oxydation dépendent à la fois des concentrations de Fe^{2+} et de HCO_3^-. Dans la présente étude, les contributions peu importantes dans la vitesse d'oxydation des espèces $Fe(OH)_2°$ et $Fe(OH)^+$ (~1%) peuvent être expliquées par la prédominance des espèces carbonatés dans la spéciation de Fe(II). La constante de la vitesse globale peut ainsi être réduite à :

$$k_{app} = 4\,(k_{Fe(CO_3)_2^{2-}} \propto_{Fe(CO_3)_2^{2-}} + k_{FeHCO_3^+} \propto_{FeHCO_3^+} + k_{FeCO_3^0} \propto_{FeCO_3^0} + k_{FeCO_3OH^-} \propto_{FeCO_3OH^-}) \quad \text{(Eq II-14)}$$

V. Effet de $Al(OH)_3$ sur la cinétique d'oxydation de Fe(II)

La revue bibliographique a montré qu'il n'y a pas suffisamment de données sur l'effet des hydroxydes de Al(III) sur l'adsorption et sur la cinétique d'oxydation de Fe(II). Cependant, ces flocs présentent une surface spécifique élevée (Tokoro et al, 2015) (340 m^2/g) et des propriétés d'adsorption pour l'élimination des anions *e.g.* fluorure (Sujana et al, 2009; Zhang et al, 2016) et phosphate (Kawasaki et al, 2010) et des cations *e.g.* manganèse (Wang et al, 2012), arsenic (Kumar et al, 2016) ou zinc (Tokoro et al, 2015).

A titre de rappel, le mécanisme d'adsorption des cations métalliques suggéré par Dzombak and Morel (1990) fait intervenir la formation de liaison entre l'ion métallique et l'atome d'oxygène à la surface des flocs $\equiv AlOH$ avec libération de proton comme suit :

$$\equiv AlOH + M^{2+} \leftrightarrows \equiv AlOM^+ + H^+ \qquad \text{(R II-3)}$$

Dans le processus d'oxydation hétérogène de Fe^{2+}, le mécanisme fait généralement intervenir l'adsorption (Tamura et al, 1976). Ainsi, la vitesse de la réaction d'oxydation peut dépendre de la capacité d'adsorption du floc donc des complexes ioniques Fe(II) - surface minérale. Pour cela, dans plusieurs études cinétiques sur l'oxydation de Fe(II) en présence des oxyhydroxydes de Fe(III) ($Fe(OH)_3$), les chercheurs ont recours à des essais d'adsorption pour

expliquer le mécanisme qui régit l'effet des suspensions sur la cinétique d'oxydation (Tamura et al, 1976 ; Barnes et al, 2009). De ce fait, avant d'entamer une étude sur la cinétique d'oxydation de Fe(II) en présence des flocs de $Al(OH)_3$, on se propose d'établir une étude d'adsorption de Fe(II) en milieu anoxique pour éviter l'oxydation de Fe(II). En effet, étudier l'adsorption de Fe(II) est incontournable dans la compréhension du mécanisme de l'oxydation de Fe(II) en présence de tels colloïdes. D'autre part, le phénomène d'adsorption dépend des caractéristiques du milieu et des conditions appliquées tels que la valeur du pH et la quantité de $Al(OH)_3$.

V.1. Etude de l'adsorption du Fe(II) sur l'hydroxyde d'aluminium

V.1.1. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été effectuées avec des suspensions de $Al(OH)_3$ équivalentes à CF et SF et en utilisant le même dispositif expérimental de l'oxydation-précipitation (figure II-1). Afin d'assurer les conditions anoxiques, après la préparation de la suspension, l'oxygène a été éliminé par barbotage de N_2 jusqu'à lecture d'une concentration nulle sur l'afficheur de l'oxymètre (Hanna HI 9142). Par la suite, le dioxyde de carbone est barboté dans le milieu dans le but d'abaisser le pH à la valeur souhaitée (6,5 – 7 – 7,5) avant de déclencher l'essai. Afin d'éviter tout échange d'oxygène avec l'O_2 de l'air, le système a été fermé à l'aide d'un couvercle étanche en maintenant un flux d'azote dans le ciel gazeux. Les ions ferreux (25 mg/L) sont introduits sous forme de sulfate de fer dépourvue d'oxygène à t = 0. La concentration en fer adsorbé, le pH de la solution et l'oxygène dissous ont été suivis tout au long de l'expérience.

La quantité de fer ferreux adsorbée $[Fe(II)]_{ads}$ est calculée par soustraction de la quantité du fer restante en solution $[Fe(II)]_{diss}$, obtenue par analyse des échantillons à différents intervalles du temps, de la quantité totale $[Fe(II)]_T$. Ainsi, le coefficient de distribution (K_d) des ions ferreux dans les phases solide et liquide a été calculé en fonction du temps de contact Fe(II)/colloïdes, du pH et de la quantité d'hydroxyde d'Al (III) dans les milieux aqueux NaCl et Na_2SO_4.

$$K_d = \frac{[Fe(II)]_{ads}}{[Fe(II)]_{diss}} \qquad \text{(Eq II-15)}$$

V.1.2. Effet du pH

Le pH peut modifier les caractéristiques de la surface des hydroxydes de Al(III) tels que charge ou potentiel zêta. La composition chimique du milieu peut également affecter le

processus d'adsorption du Fe(II). En effet, certains ions peuvent accélérer le processus d'adsorption et d'autres peuvent l'inhiber en bloquant les sites d'adsorption. De plus, l'importance des interactions entre la surface minérale et les complexes ioniques formés peut varier selon la nature de ces derniers. Ainsi, ce travail sera focalisé sur l'effet du pH sur l'adsorption du Fe(II) dans les deux milieux chlorure et sulfate. Les milieux de travail choisis sont les suspensions CF2 et SF2 dont la concentration en $Al(OH)_3$ est de 437 mg/L. En plus de la valeur de pH 6,5, choisie pour toute l'étude d'oxydation de Fe(II), l'effet du pH fixé à 7 ou 7,5 sur la capacité d'adsorption sera également évalué tout en conservant inchangés les autres paramètres. A des pH supérieurs à 7,5, la précipitation de $Fe(OH)_2$ devient plus probable et l'étude de l'adsorption de Fe(II) ne sera pas possible. La figure II-11 illustre l'évolution du coefficient de distribution K_d au cours du temps pour chaque milieu et à différents pH.

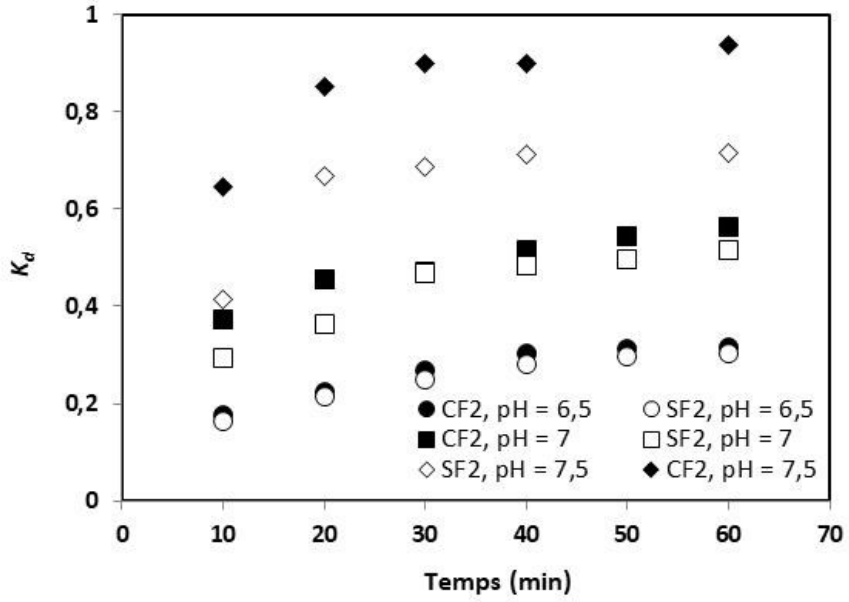


Figure II-11: variation du coefficient de distribution K_d pour les deux suspensions CF2 et SF2 à différents pH (6,5 -7 - 7,5)

L'adsorption de Fe(II) s'effectue majoritairement lors des 10 premières minutes de l'expérience. Au-delà d'environ 40 minutes, la valeur expérimentale de K_d semble atteindre un palier correspondant à l'établissement d'un équilibre. La valeur du coefficient K_d est d'autant plus importante que le pH augmente quel que soit le milieu où s'effectue l'adsorption.

Pour le cas des suspensions CF2 contenant des ions chlorure, K_d est environ 40% plus faible à pH 6,5 (0,3) qu'à pH 7 (0,51) et 3 fois moins importante qu'à pH 7,4. De même, pour les

suspensions de $Al(OH)_3$ contenant des ions sulfate (SF2), K_d croît et passe de 0,3 à 0,56 lorsque le pH évolue de 6,5 à 7. K_d atteint une valeur plus de deux fois supérieure à pH 7,4 (K_d = 0,71). Des résultats proches ont été observés par Sharma (2001) lors de son étude de l'effet du pH sur l'adsorption de Fe(II) à la surface de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ amorphe. L'augmentation de la teneur de Fe(II) adsorbé à des pH croissants a été attribuée à un effet de surface.

Plus le pH est élevé, plus la libération des protons du groupement $\equiv Al - OH$ est facile jusqu'à création du groupement chargé négativement $\equiv Al - O^-$ (pKa = 10,3). Ainsi à un pH acide, les groupements amphotères $\equiv Al - OH$ peuvent s'ioniser pour donner $=AlOH_2^+$ (pKa = 6,3). De ce fait, à pH 6,5 la forme $=AlOH_2^+$ existe avec un pourcentage de 50% environ expliquant la faible quantité adsorbée de Fe(II). Lorsque le pH se rapproche de la neutralité, le groupement $=AlOH_2^+$ se réduit en faveur de la formation des groupements =Al-OH ; à pH 7 le taux du fer adsorbé selon la réaction (R II-3) augmente. Lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique de l'hydroxyde d'aluminium (IEP = 8,2) (Hayden and Rubin, 1974), sa charge de surface change progressivement d'une valeur positive à une charge moins positive ce qui favorise l'adsorption des espèces Fe(II) et explique la meilleur capacité d'adsorption de $Al(OH)_3$ à pH 7,5.

A titre de comparaison, la figure II-11 montre des valeurs de K_d quasiment similaires dans les deux milieux sulfate et chlorure à pH 6,5 et 7. Il apparaît donc que la nature des ions existant (Cl^- ou SO_4^{2-}) dans la suspension n'affecte pas la capacité d'adsorption de $Al(OH)_3$ à tels pH. Cependant, un écart entre les coefficients K_d des deux milieux de l'ordre de 0,2 est observé à pH 7,5. En effet, la valeur maximale atteinte pour K_d vaut 0,91 pour la suspension CF2 alors qu'elle ne dépasse pas 0,71 pour la suspension SF2. Il semble que les ions chlorure influencent le processus d'adsorption à partir d'un pH neutre. On peut suggérer que ces anions accélèrent l'adsorption de Fe(II) ou leur complexe de Fe(II) ($FeCl^+$) s'adsorbent sur la surface minérale de $Al(OH)_3$ en raison de leur charge positive.

V.1.3. Effet de la teneur en $Al(OH)_3$

D'après les travaux évoqués sur l'oxydation hétérogène de Fe(II) en présence des hydroxydes de Fe(III), il a été prouvé que la vitesse de la réaction est dépendante de la dose de coagulant (Tufecki et Sarakiya, 1996). Etant donné que la réaction fait intervenir l'adsorption de Fe(II) et/ou ses espèces, il est intéressant de varier la teneur de $Al(OH)_3$ afin de quantifier le fer adsorbé pour chaque concentration en Al(III). Pour ce faire, des suspensions contenant des

ions chlorure et différentes quantités de $Al(OH)_3$: 207 mg/L (CF1), 437 mg/L (CF2), 827 mg/L (CF4), ont été préparées à pH 6,5. La figure II-12 présente la variation du coefficient de distribution K_d en fonction du temps pour différentes teneurs en $Al(OH)_3$.

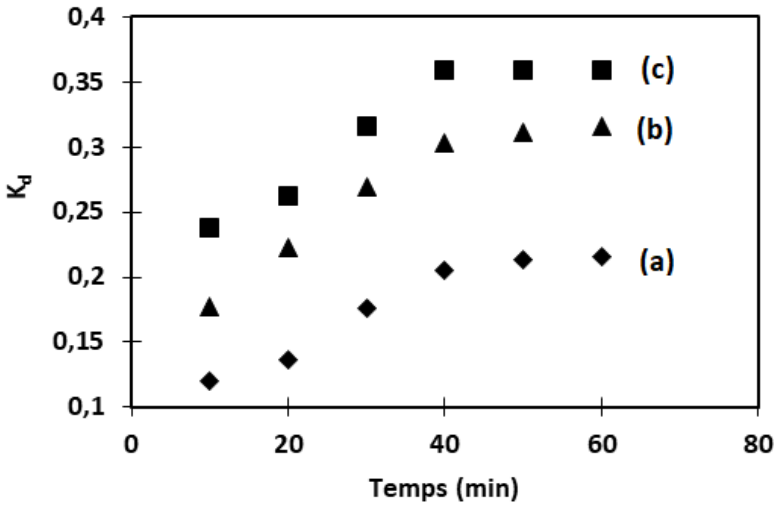


Figure II-12: Coefficient de distribution dans les suspensions CF à différentes [$Al(OH)_3$]
(a) 207 mg/L, (b) 437 mg/L (c) 827 mg/L , pH = 6,5 et T = 25 °C

Les résultats montrent, comme pour le cas des essais à différents pH, qu'un équilibre s'établit après 40 min environ quel que soit la teneur en flocs dans la suspension. En comparaison avec les résultats obtenus par Tamura et al. (1976), l'adsorption du Fe(II) sur $Al(OH)_3$ s'effectue avec une vitesse plus lente que sur $Fe(OH)_3$. Le coefficient K_d augmente de 0,21 à 0,31 pour des teneurs de 207 et 437 mg $Al(OH)_3$/L, respectivement. Pour la quantité la plus élevée en $Al(OH)_3$, la teneur en fer adsorbé est la plus importante (K_d = 0,35). A un pH proche de 6,8, Tamura et al. (1976) ont trouvé des coefficients de distribution similaires à l'équilibre pour des quantités comparables de flocs d'hydroxyde de Fe(III). Ce résultat peut être expliqué par le nombre de sites disponibles d'adsorption de Fe(II) qui augmente avec la quantité des flocs.

V.2. Oxydation du Fe(II) en présence de l'hydroxyde de Al (III)

D'après les résultats de l'étude d'oxydation de Fe(II) en tenant compte de la composition du milieu, l'oxydation s'est trouvée influencée par la présence des anions Cl^- ou SO_4^{2-} avec un effet retardateur plus prononcé des ions sulfate. Dans l'objectif de déterminer l'effet de $Al(OH)_3$ sur l'oxydation de Fe(II) en présence de ces ions, on se propose de mener des expériences avec la même procédure expérimentale pour des suspensions d'$Al(OH)_3$ riches en chlorure (CF1, CF2, CF3, CF4) ou en sulfate (SF1, SF2, SF3, SF4). Dans ces suspensions CF

et SF, la composition ionique a été gardée la même que celle des solutions C et S, respectivement. Ceci va permettre d'évaluer l'effet seul du floc sur la réaction de l'oxydation.

V.2.1. Effet de $Al(OH)_3$ en milieu chlorure

La figure II-13 montre le rendement d'élimination du fer ionique dans chaque suspension CF en fonction du temps. Une évolution importante du rendement est observée dès les premières minutes de l'expérience. Contrairement aux milieux exempts de flocs, ce rendement augmente avec la quantité de $Al(OH)_3$ donc de chlorures. A t = 20 min, le rendement passe de 39% à 52 % pour les suspensions CF1 (207 mg/L) et CF2 (438 mg/L) respectivement. Pour une quantité de $Al(OH)_3$ encore plus élevée (CF3), le rendement vaut 62% et croît pour atteindre 81% pour la suspension CF4 ayant la plus grande teneur en flocs (827 mg/L).

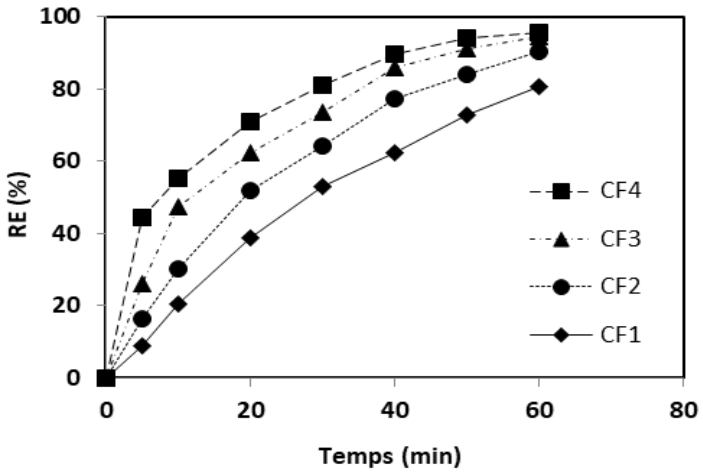


Figure II-13 : Evolution de l'efficacité d'élimination de Fe(II) dans les suspensions CF

Le tableau II-9 rassemble les valeurs des constantes de vitesse *k'* dans les suspensions CF déterminées par régression linéaire à partir de l'équation (Eq II-10).

Tableau II-9 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) dans les suspensions CF

Suspensions CF	**CF1**	**CF2**	**CF3**	**CF4**
$[Cl^-]$ x10^3 (M)	7,9	16	24	32
$Al(OH)_3$ (mg/L)	207	437	620	827
***k'* x10^4 (s^{-1})**	4,5	6,3	8,8	9,3
Coefficient de corrélation	0,98	0,98	0,98	0,98

La vitesse d'oxydation est deux fois plus élevée dans le milieu CF3 (620 mg/L $Al(OH)_3$) que dans le milieu CF1 (207 mg/l $Al(OH)_3$). La suspensions CF4, avec la quantité la plus importante en $Al(OH)_3$ (827 mg/L), présente la constante de vitesse *k'* la plus élevée (9,3 $x10^{-4}$ s^{-1}).

Par comparaison avec les suspensions C de même composition ionique, la vitesse d'oxydation augmente avec la concentration de Cl^- dans les suspensions CF (Figure II-14). Il apparaît que l'$Al(OH)_3$ a un rôle opposé à celui des ions Cl^-, induisant une accélération de la vitesse. Selon la Figure II-16, l'écart entre les valeurs de *k'* pour les milieux C et CF augmente avec la concentration en ions chlorure. Ainsi, l'effet catalytique des flocs de $Al(OH)_3$ l'emporte sur l'effet inhibiteur des ions Cl^- , et ce se manifeste surtout au-delà d'une concentration de 207 mg/L.

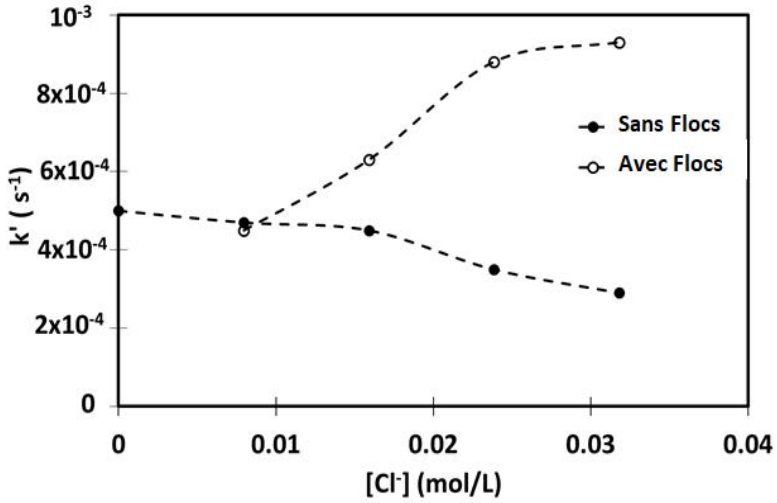


Figure II-14 : Comparaison de la variation de la constante de vitesse d'oxydation des milieux C et CF; pH = 6.5, T= 25°C

V.2.2. Effet de $Al(OH)_3$ en milieu sulfate

Comme pour les suspensions CF, le rendement de déferrisation est déterminé dans des suspensions riches en sulfate. La variation du rendement d'élimination du Fe(II) relatif à chaque suspension SF en fonction du temps est illustrée sur la figure II-15.

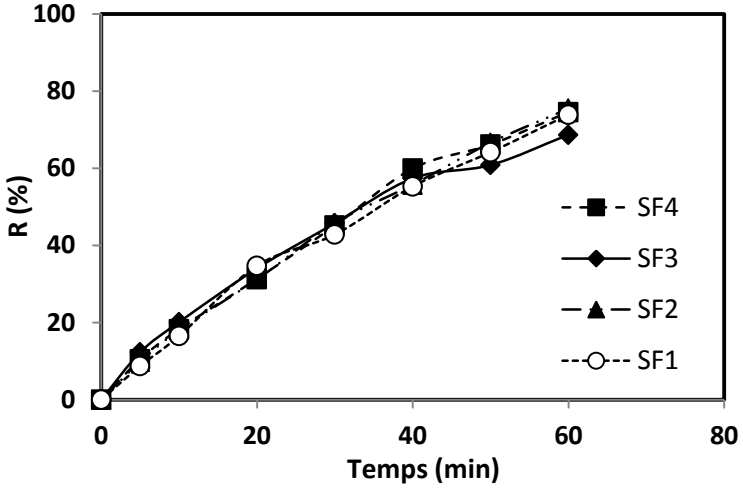


Figure II-15 : Evolution de l'efficacité d'élimination de Fe(II) dans les suspensions SF

On constate une évolution similaire du rendement dans les différentes solutions. A l'encontre du milieu chlorure qui présente une amélioration du rendement d'élimination avec des teneurs croissantes en flocs, il est clair qu'en présence des sulfates les flocs de $Al(OH)_3$ perdent leur caractère de catalyseur de la réaction d'oxydation. Le tableau II-10 récapitule les constantes de vitesse déterminée pour chaque suspension SF.

Tableau II-10 : Constantes de vitesse d'oxydation de Fe(II) dans les suspensions SF

Suspensions SF	**SF1**	**SF2**	**SF3**	**SF4**
$[SO_4^{2-}]$ x10^3 (M)	4,4	8,4	12	16
$Al(OH)_3$ (mg/L)	207	437	620	827
***k'*x10^4 (s^{-1})**	3,8	3,8	3,6	3,8
Coefficient de corrélation R^2	0,98	0,98	0,98	0,98

D'après ce tableau, la valeur de la constante *k'* est indépendante de la teneur en flocs d'aluminium ; elle est de l'ordre de $3,7\pm 0,1.10^{-4}$ s^{-1}. En outre, il est à noter que la valeur de k' la plus élevée, reste inférieure à celle déterminée dans la solution de référence T (5.10^{-4} s^{-1}). Ceci montre que la présence de flocs dans les suspensions de sulfates SF ne peut pas compenser l'effet inhibiteur du SO_4^{2-}. La comparaison des constantes de vitesse *k'* obtenues avec les solutions (S) et les suspensions (SF) ayant la même composition ionique est illustrée dans la figure II-16. L'écart entre les valeurs de k' dans les solutions S et les suspensions SF est moins important que celui trouvé en milieu chlorure.

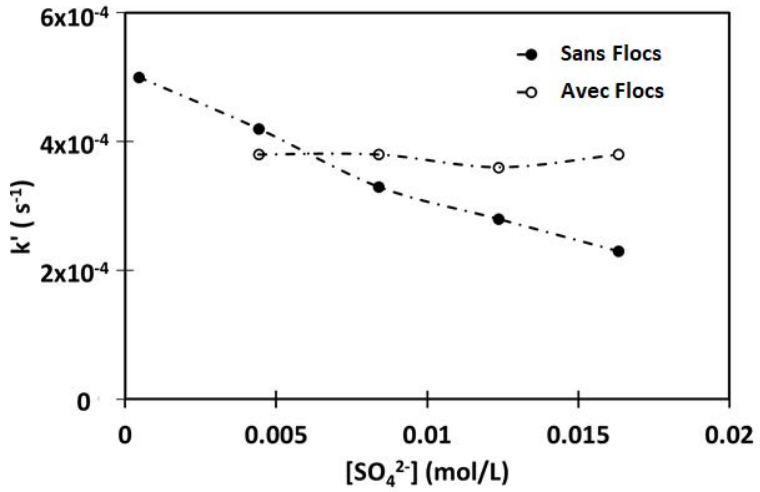


Figure II-16 : Comparaison de la variation de la constante de vitesse d'oxydation des milieux S et SF; pH = 6.5, T= 25°C

Ceci montre que l'effet catalytique de l'hydroxyde d'aluminium en milieu sulfate qui n'apparaît qu'au-delà de 437 mg/L (SF2), reste faible étant donné qu'il a été considérablement influencé par la présence des ions SO_4^{2-} ayant un effet inhibiteur plus significatif que l'effet des ions Cl^-.

V.2.3. Caractérisation des précipités

Après les tests d'oxydation, la caractérisation des solides récupérés après filtration de deux suspensions sulfate et chlorure (SF4 et CF4) contenant la même quantité de $Al(OH)_3$ (827 mg/L $Al(OH)_3$) par la spectroscopie infrarouge (FT-IR) est illustrée sur la figure II-17.

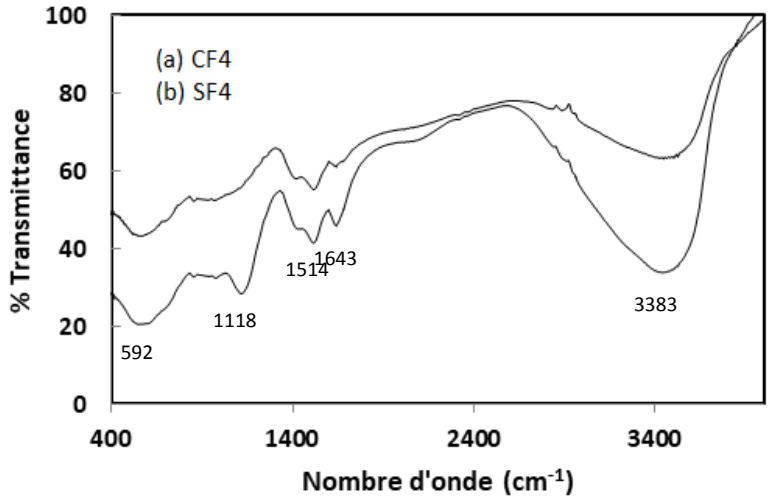


Figure II-17 : Spectres infrarouge des solides récupérés à partir des suspensions CF4 et SF4

Les spectres IR des deux précipités sont assez similaires. L'analyse montre qu'ils sont constitués d'hydroxydes de Al(III) et Fe(III). Les bandes vers 592 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Fe–O et celles vers 1514 et 1643 cm^{-1} peuvent correspondre à la vibration de HOH (Cast et al, 1974 ; Falk et al, 1984). L'ensemble de ces bandes sont caractéristiques de l'hydroxyde de fer sous sa forme lépidocrocite (γ-FeOOH) (Cornell and Schwertmann, 1999). Les spectres montrent également une bande vers 854 cm^{-1} caractéristique de la liaison Al–O et d'autres vers 1033 et 1118 cm^{-1} qui peuvent correspondre à la vibration de la liaison Al-OH (Djebaili et al, 2015). La bande d'adsorption vers 3383 cm^{-1} indique la vibration d'étirement de la liaison O-H de l'eau.

L'analyse DRX du précipité de la suspension CF4 (Figure II-18) confirme les résultats de la caractérisation par IR et montre la présence de la lépidocrocite (γ-FeOOH) et de la gibbsite ($Al(OH_3)$).

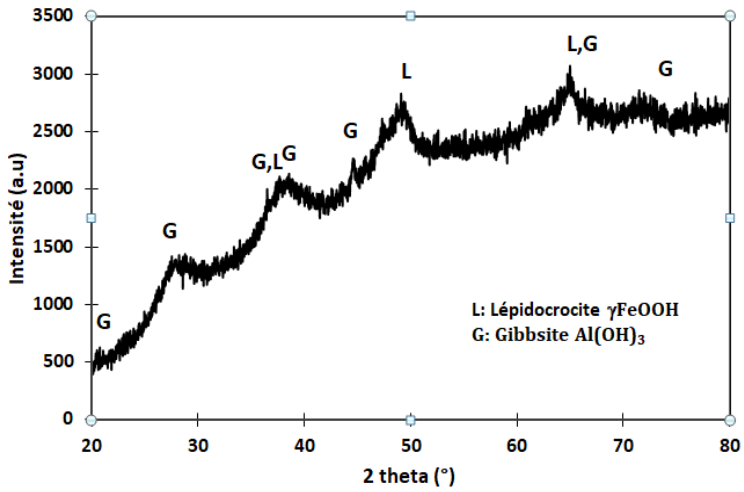


Figure II-18 : Diffractogramme RX du solide récupéré à partir de la suspension CF4

On peut conclure que la présence de $Al(OH)_3$ n'a pas influencé la forme finale du précipité du fer solide qui reste la lépidocrocite obtenue en son absence. La différence réside dans son état de cristallinité mieux développée en présence de floc comme le montre le diffractogramme de la figure II-14. Il est aussi à noter que, comme pour le cas de l'adsorption, la nature de l'anion présent, sulfate ou chlorure, n'a pas affecté la forme précipité du fer.

V.2.4. Discussion

L'étude cinétique de l'oxydation du Fe(II) en présence de flocs en milieu sulfate ou chlorure a montré que $Al(OH)_3$ catalyse l'oxydation du Fe(II). Des observations analogues ont été rapportées dans des travaux sur l'oxydation en présence de l'hydroxyde de Fe(III) (Tamura et

al, 1976 ; Tufecki et Sarakiya, 1996 ; Park and Dempsy, 2005 ; Barnes et al, 2009). Néanmoins, l'interprétation de cet effet catalytique diffère d'un auteur à l'autre. Tamura et al (1976b) ont effectué un modèle qui fait intervenir la réaction d'oxydation selon la voie homogène et la voie hétérogène (sur les particules $Fe(OH)_3$). Cette modélisation a permis de montrer l'effet de la teneur en fer ferreux adsorbé sur la catalyse de son oxydation. Les formes complexes du fer n'ont pas été évoquées dans cette étude. L'expression suivante a été proposée pour la vitesse de la réaction :

$$\frac{d\,[Fe^{2+}]}{dt} = (k + k'[Fe(III)])[Fe^{2+}] \qquad \text{(Eq II-16)}$$

où le premier terme est relatif à la réaction homogène et le second est relatif au processus hétérogène.

Tufekci et sarikaya (1996) ayant étudié le mécanisme proposé par Tamura et al (1976a) concernant l'adsorption de Fe^{2+} par l'échange H^+, expliquent l'effet catalytique du $Fe(OH)_3$ à pH 6,7 (< IEP (point isoélectrique)) par une augmentation du pH local autour de la couche de diffusion qui facilite la formation des complexes réactifs avec l'O_2. Ce mécanisme dit de contre-ions a été contesté par Barnes et al (2009) qui a proposé le mécanisme du semi-conducteur précédemment décrit. Selon Liger et al, (1999) et Zhang et al (1992), les espèces les plus probablement formées dans un électrolyte neutre sont suite à l'adsorption de Fe(II) sur $Fe(OH)_3$ sont $\equiv FeOFe^+$ et $\equiv FeOFeOH°$.

D'après le mécanisme proposé d'adsorption des cations divalents sur $Al(OH)_3$, et compte tenu des propriétés physiques comparables des hydroxydes de Al (III) et de Fe(III) en termes de point isoélectrique (autour de 8) et de microstructure, on peut suggérer que Fe^{2+} ou l'une des espèces FeX^+ ($FeOH^+$, $FeCl^+$, $FeHCO_3^+$) peuvent être adsorbées sur $Al(OH)_3$ comme suit :

$$\equiv AlOH + Fe^{2+} \leftrightarrows \equiv AlOFe^+ + H^+ \qquad \text{(R II-4)}$$

$$\equiv AlOH + FeX^+ \leftrightarrows \equiv AlOFeX° + H^+ \qquad \text{(R II-5)}$$

Dans les essais d'oxydation hétérogène de Fe(II) en présence des flocs de $Al(OH)_3$, les échantillons récupérés pour l'analyse de fer ont été prélevés de la suspension à travers des filtres à membrane. Ainsi, la fraction adsorbée n'est pas connue du fait que l'analyse donne le fer restant et ne différencie pas entre le fer oxydé et celui adsorbé. Dans les conditions où une quantité importante de Fe(II) est adsorbée sur les flocs, la vitesse d'oxydation peut être considérée comme un processus de premier ordre par rapport à la concentration de Fe(II)

dissous, et ce, si la fraction adsorbée est considérée non oxydée comme le suggère Park and Dempsey (2005). Ainsi, l'équation (Eq I-6) devient :

$$\frac{-d(Fe(II))}{dt} = k_{diss}[Fe(II)]_{diss} \quad \text{(Eq II-17)}$$

où $[Fe\ (II)]_{diss}$ est la concentration de Fe (II) dissous en M et k_{diss} est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre de Fe(II) dissous en s^{-1}.

Dans les expériences d'adsorption effectuées, la figure II-12 montre qu'au pH de travail 6,5 et dans toutes les suspensions étudiées, la fraction adsorbée du fer (II) dans un environnement anoxique reste négligeable par rapport à $[Fe(II)]_{diss}$ même après 10 min de temps de contact. Dans le milieu oxygéné, la fraction adsorbée devient encore moins importante en raison (i) de la diminution de la concentration en fer dissous due à l'oxydation qui commence dès le début de l'expérience et (ii) de la formation des espèces les plus réactives à la surface, comme proposé par le mécanisme des espèces de surface réactives, qui s'oxydent rapidement. Ainsi, on peut supposer que la concentration en fer dissous $[Fe(II)]_{diss}$ est très proche de la teneur en fer total $[Fe(II)]_{total}$ et que la vitesse d'oxydation dans les suspensions $Al(OH)_3$ peut être exprimée comme suit :

$$\frac{-d(Fe(II))}{dt} = k'[Fe(II)] \quad \text{(Eq II-18)}$$

où $k' = k_{app} \times [O_2]$ et

$$k_{app} = 4\,(k_{Fe(CO_3)_2^{2-}} \propto_{Fe(CO_3)_2^{2-}} + k_{FeHCO_3^+} \propto_{FeHCO_3^+} + k_{FeCO_3^0} \propto_{FeCO_3^0} + \propto_{FeCO_3OH^-} +$$
$$k_{\equiv AlOFe^+} \propto_{\equiv AlOFe^+} + k_{\equiv AlOFeX^0} \propto_{\equiv AlOFeX^0}) \quad \text{(Eq II-19)}$$

Parmi les espèces susceptibles de s'adsorber, Fe^{2+} est la plus probable. En effet, le coefficient de distribution K_d peut atteindre 0,25 en milieu chlorure (Fig.II.12) alors que les fractions de $FeOH^+$, $FeCl^+$ et $FeHCO_3^+$ restent très basses pour donner telles valeurs de K_d (Figure II-2). Ainsi, l'espèce principale qui est adsorbée sur $Al(OH)_3$ est Fe^{2+} aboutissant à la formation de $\equiv AlOFe^+$ qui peut être l'espèce prédominante (parmi les espèces fer(II)-floc) mais pas la plus réactive.

Dans des suspensions de $Fe(OH)_3$, l'étude de Liger et al (1999) sur la réduction de l'U(VI) par le Fe(II) adsorbé montre par une modélisation mathématique que c'est la forme $FeOH^+$ qui s'adsorbe pour donner ≡FeOFeOH ° ; espèce redox très réactive. Cependant, lors de leur étude sur l'adsorption de Fe (II), Fe(III) et Al(III) sur l'hydroxyde de fer, Zhang et al (1992) ont prouvé que les espèces Fe^{2+} et $FeOH^+$ peuvent être adsorbées sur $Fe(OH)_3$ donnant lieu

aux complexes ≡FeOFeOH° et ≡FeOFe$^+$. Ainsi, la présente étude suggère la possibilité d'adsorption simultanée des espèces mentionnées ($FeOH^+$, $FeCl^+$ et $FeHCO_3^+$). En solution, $FeOH^+$ est l'espèce la plus réactive en comparaison à $FeCl^+$ et $FeHCO_3^+$ (Tableau II-7). L'espèce $FeOH^+$ adsorbée (≡AlOFeOH°) devrait alors être un complexe plus réactif avec une constante de vitesse spécifique plus élevée.

Les figures II-16 et II-18 montrent clairement que la réaction d'oxydation est plus catalysée par $Al(OH)_3$ dans le milieu riche en ions chlorure que dans les suspensions de sulfate. Ceci peut être expliqué soit par la fraction réduite de $FeOH^+$ dans les milieux sulfatés par rapport aux milieux chlorure (Fig II-19), soit par l'adsorption de l'espèce $FeCl^+$, absente dans les suspensions de sulfates, pouvant donner le complexe réactif ≡AlOFeCl° ou par l'existence de ces deux phénomènes simultanément. Le blocage des sites actifs à la surface des flocs par adsorption de SO_4^{2-} ne peut être envisagé en raison des quantités comparables de Fe(II) adsorbées dans les deux milieux réactionnels à pH 6,5 (Figure II-11).

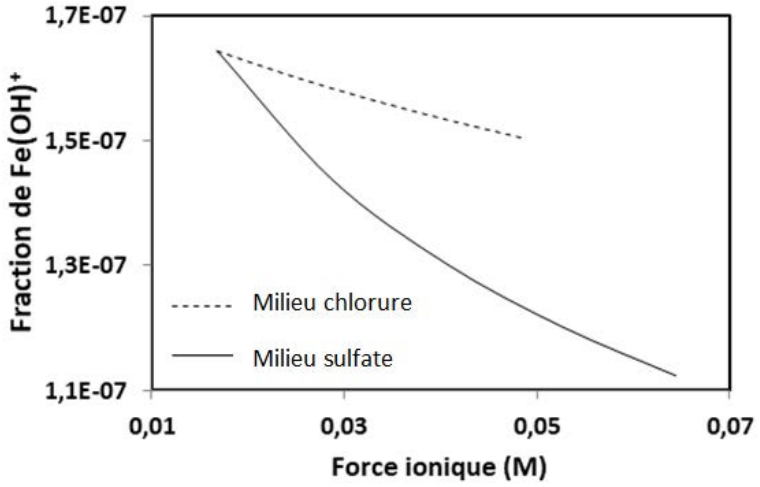


Figure II-19 : Fraction molaire de $Fe(OH)^+$ dans les milieux sulfate et chlorure à pH = 6,5

VI. Conclusion

L'oxydation de Fe(II) par O_2 dans des solutions tamponnées par effet d'hydrogénocarbonate et des suspensions d'hydroxyde de Al(III) à pH 6,5 a été étudiée d'un point de vue thermodynamique que cinétique. L'étude cinétique et la spéciation du Fe(II) ont révélé pour la première fois le rôle indirect des ions sulfate et chlorure dans la réduction de la vitesse d'oxydation globale du Fer(II) : les formations de $FeCl^+$ et $FeSO_4$°, ayant des constantes de vitesse très faibles affectant très peu la vitesse globale d'oxydation, ont un rôle prédominant dans la spéciation et diminuent la fraction des espèces les plus réactives. Les calculs de spéciation ont également permis d'interpréter l'effet remarquable du sulfate par rapport aux

ions chlorure sur la réduction de la vitesse d'oxydation de Fe(II). Ainsi, pour avoir un traitement efficace de Fe(II) par électrocoagulation, il est recommandé d'introduire un électrolyte à base de chlorure (NaCl) plutôt qu'un électrolyte de sulfate (Na_2SO_4) une fois le traitement l'exige.

L'oxydation du Fe(II) dans des milieux aqueux riches en sulfate ou en chlorure a été bien représentée par le modèle cinétique proposé par King (1998). En considérant les données de spéciation Fe(II) et les constantes de vitesse du King (1998), les calculs montrent que deux types d'espèces de Fe(II) contribuent à la vitesse globale d'oxydation : les espèces les plus réactives $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$(~ 60%) et les espèces les plus dominantes $FeHCO_3^+$ et $FeCO_3°$ (~ 38%).

La réaction d'oxydation est catalysée par $Al(OH)_3$, notamment dans les milieux chlorure. Les tests d'adsorption dans des conditions anoxiques ont montré que le sulfate ne peut pas entraver le processus d'adsorption des espèces de Fe(II) sur $Al(OH)_3$. Ainsi, l'effet catalytique de $Al(OH)_3$ a été expliqué par la formation d'espèces plus réactives telles que $AlOFe^+$, $\equiv AlOFeOH°$ et $\equiv AlOFeCl°$ après l'adsorption des espèces Fe^{2+}, $FeOH^+$ et $FeCl^+$, respectivement.

D'après cette étude d'oxydation du Fe(II) par voie chimique, il s'avère que la vitesse de cette réaction est dépendante de plusieurs facteurs et phénomènes physico-chimiques. Afin d'évaluer le rôle de cette réaction dans le processus global d'élimination du fer par électrocoagulation, l'étude des différents phénomènes impliqués dans ce procédé électrochimique ainsi qu'une estimation de la contribution de chaque réaction ; oxydation, adsorption et précipitation, dans l'élimination du Fe(II) seront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDE DES MECANISMES D'ELIMINATION DU Fe(II) PAR ELECTROCOAGULATION

I. Introduction

Le procédé d'électrocoagulation (EC) a révélé plusieurs avantages dans le processus d'élimination des métaux lourds par rapport à d'autres procédés. Cependant, la plupart des études se sont intéressées à l'optimisation de traitement sans être focalisées sur les mécanismes régissant la dépollution. Cependant, plusieurs phénomènes physico-chimiques impliqués dans le processus d'EC peuvent aussi intervenir sur la performance des réacteurs d'EC une fois maîtrisés.

L'étude bibliographique menée a montré que certains mécanismes d'élimination des métaux lourds par EC ont été déjà proposés (Adhoum et al, 2004 ; Heidmann et al, 2007 ; Kenova et al 2015). Les phénomènes impliqués peuvent être résumés comme suit :

- soit l'adsorption du polluant sur la surface du floc d'hydroxyde d'aluminium.
- soit la précipitation ou la co-précipitation des cations métalliques avec les ions hydroxydes générés par la cathode et les ions Al^{3+} produits à l'anode.

Par comparaison avec les autres cations métalliques, le fer (II) ionique a la particularité d'être oxydé en présence de l'oxygène dissous. Ainsi, certains travaux suggèrent que Fe(II) est oxydé en Fe(III) qui, selon le pH du milieu, est éliminé soit par adsorption/complexation de surface sur $A(OH)_3$, soit par précipitation sous forme d'hydroxyde et d'agglomérats avec les flocs d'aluminium (Gosh et al, 2008). D'autres études (Vasudevan et al, 2009a ; Vasudevan et al, 2009b ; Hashim et al, 2017) suggèrent qu'il s'agit d'une adsorption du Fe(II) sur les flocs sans tenir compte de l'oxydation du Fe(II) par O_2 et du comportement des espèces oxydées de Fe(II) dans le milieu réactionnel.

Néanmoins, l'étude de l'oxydation du Fe(II) élaborée dans le 2ème chapitre a montré que l'adsorption pourrait être l'un des mécanismes d'élimination et que la cinétique d'oxydation est largement influencée par la composition du milieu et le pH. L'adsorption du Fe(II) sur les flocs forme des complexes Al(III)-Fe(II) réactifs et l'oxydation se trouve catalysée. Tous ces résultats laissent supposer que l'élimination du Fe(II) par EC est un processus complexe qui mérite d'être étudié.

Ce chapitre s'intéresse donc à mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques possibles d'élimination de Fe(II) par EC sur la base d'un ensemble d'expériences menées dans une cellule discontinue munie d'électrodes en aluminium. L'effluent à traiter est une solution synthétique dont la composition chimique est choisie simple (NaCl + $FeSO_4$). Cela permet ainsi de séparer les différents phénomènes rendant l'analyse du mécanisme plus facile.

Les principaux paramètres qui affectent le fonctionnement du procédé tels que le courant appliqué et le pH du milieu seront étudiés chacun dans un objectif bien déterminé. Une étude en absence d'oxygène dissous, afin d'éviter le processus de déferrisation par oxydation, sera pour la première fois élaborée. Différents moyens expérimentaux et fondamentaux seront exploités pour l'analyse des résultats.

II. Procédures expérimentales

II.1. Unité d'électrocoagulation

Le type de réacteur EC influence les performances du procédé ainsi que son fonctionnement. Plusieurs géométries de réacteur ont été proposées dans la littérature. La cellule la plus largement utilisée est la cellule batch ouverte (sans couvercle) avec des plaques qui sont immergées dans l'effluent sous agitation et qui constituent les électrodes. Dans les systèmes EC, plusieurs formes d'électrodes peuvent être distinguées : des électrodes cylindriques ou planes, des lits fixes de billes sphériques ou des électrodes rotatives (Nuñez et al, 2011 ; Zewail et al, 2014 : Un et al, 2013). D'autres systèmes EC plus récents sont des réacteurs continus avec des électrodes rotatives. Ceux-ci ont été utilisés pour traiter les eaux usées issus de l'industrie de fromage (Un et al, 2014) et les eaux souterraines (Hamdan et al, 2014). Ces cellules sont conçues avec une section symétrique pour favoriser la distribution uniforme de la vitesse du liquide s'écoulant autour d'une tige d'anode sacrificielle avec une cathode hélicoïdale, et les deux électrodes sont placées au milieu du réacteur EC. Les procédés les plus avancés d'EC font appel à la génération simultanée de radicaux hydroxyles in situ (•OH) et d'autres oxydants chimiques par différents mécanismes (Cotillas et al, 2014 ; Yazdanbakhsh et al, 2015). Ces espèces très oxydantes améliorent l'élimination des polluants en raison (i) de l'accélération de la dissolution des anodes par oxydation chimique et (ii) l'augmentation de la réduction des polluants organiques par l'action d'oxydation des espèces radicales (minéralisation). Cette voie consomme certes beaucoup plus d'énergie.

Dans la présente étude, l'unité de fonctionnement discontinu comporte un circuit de recirculation fermé et la cellule électrochimique est munie de deux électrodes en aluminium planes a été choisie. Les composants de ce pilote d'EC sont assemblés dans le schéma ci-dessous :

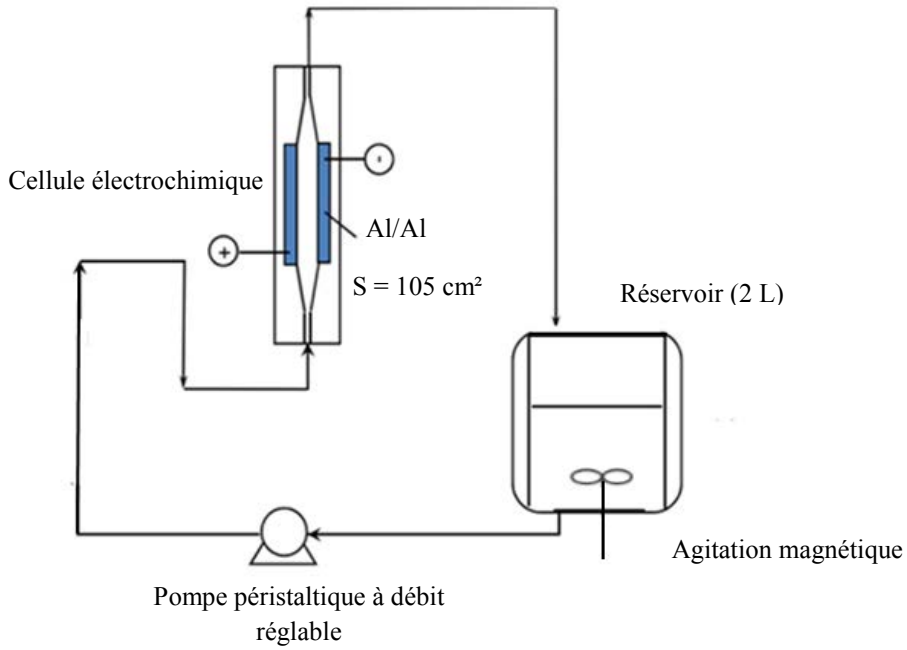


Figure III-1: Dispositif expérimental d'une unité à recirculation de traitement par électrocogulation

Le réservoir chargé de la solution à traiter constitue le point de départ. La pompe péristaltique à débit réglable assure la montée progressive de la solution vers la cellule électrochimique. Sous l'effet de la pression imposée par la pompe, la solution revient par la suite au réservoir agité ce qui permet l'homogénéisation du métal dissous avant le prochain passage dans la cellule électrochimique. Ces étapes s'effectuent continuellement pendant la durée de l'expérience.

Le choix de cette unité à recirculation repose sur l'homogénéisation du milieu dans le réacteur. L'agitation, qui est maintenue assez faible afin d'éviter le cisaillement des flocs, assure la séparation du gaz d'hydrogène de l'effluent. Elle limite également la formation de la mousse qui entrave la bonne marche de l'électrocoagulation. En outre, la recirculation permet d'éviter la saturation de la cellule électrochimique en métal dissous empêchant le bon déroulement du processus d'électrocoagulation et l'analyse précise des phénomènes qui interviennent.

II.2. Description du montage

L'unité de traitement du fer rassemble les éléments suivants :

Cellule électrochimique

C'est une enceinte rectangulaire munie de deux électrodes en aluminium planes parallèles, entre lesquelles circule l'effluent à traiter. Ces plaques ayant chacune une surface de travail de

105 cm^2, sont placées dans un carter en plexiglas ce qui permet de garder une seule surface active de chaque électrode. La distance inter électrodes est égale à 1 cm, considérée assez faible pour réduire la chute ohmique et large à la fois afin d'éviter le colmatage en raison de la dissolution du métal. La connexion électrique est assurée à l'aide des fils conducteurs reliant le générateur électrique à la cellule électrochimique. A un débit bien déterminé et en appliquant un courant fixe, la solution commence à s'étaler quand elle atteint l'entrée divergente de la cellule. Ainsi, le métal se dissout à l'anode et l'hydrogène se dégage à la cathode. Le temps de passage (t) de l'effluent dans la cellule électrochimique dépend de son volume (V) et de débit (Q) choisi (t = V/Q). La tension dans la cellule (U) est une fonction du courant appliqué et de la résistance (R); la chute ohmique est égale au produit I*R. Cette résistance peut être affectée par les bulles d'hydrogène dégagées, accompagnées des ions hydroxydes ce qui modifie la conductivité du milieu minimisant la résistance de la cellule. Ces bulles présentent à l'encontre l'avantage de créer une agitation au voisinage de la cathode favorisant ainsi le transport des différentes espèces au sein de la solution. De ce fait, en travaillant en régime laminaire, cas de la présente étude, l'évacuation des bulles s'avère facile et le problème de changement de la conductivité est réduit.

Pompe péristaltique

La solution de travail circule dans le circuit de traitement au moyen d'une pompe péristaltique de type Masterflex L/S, « digital economy drive ». Les flexibles fixés sur la tête de pompe sont des tuyaux de la marque Masterflex. Le débit fourni par cette pompe est réglable. Le débit choisi dans nos essais est égal à 200 mL/min.

Réacteur agité

Le réacteur est de forme cylindrique ayant un volume maximal de 2,5 L, posé sur un agitateur magnétique, dans lequel l'homogénéisation de l'effluent a lieu. La vitesse d'agitation choisie est de 200 rpm. L'entrée de l'effluent dans le réservoir s'effectue par un flexible lié à une des extrémités de la cellule. Le réservoir possède une sortie d'eau liée à l'autre extrémité de la cellule ainsi qu'un robinet latéral permettant le prélèvement des échantillons.

Générateur électrique

Le générateur électrique (AFX 2930 SB) utilisé dans nos essais, délivre le courant électrique appliqué en transformant le courant alternatif du réseau en courant continu. L'intensité et la tension maximales assurées sont 20 A et 30 V respectivement.

Plaques d'électrodes

Le type de matériau choisi pour les électrodes est l'aluminium dural (AU4G). L'aluminium de type A-U4G, est un alliage contenant majoritairement de l'aluminium, avec du cuivre et du magnésium pouvant aller jusqu'à 4% et 1% respectivement. Son nom commercial est le 2017-Al.

II.3. Démarche expérimentale

L'élimination du fer (II) par électrocoagulation a été examinée dans deux environnements différents : anoxique et oxygéné. Pour toutes les manipulations, $FeSO_4,7H_2O$ (Fisher) a été utilisé comme source de Fe (II). La concentration choisie est de 25 mg/L en élément fer soit $4,48x10^{-4}$ M. L'électrolyte utilisée est une solution de NaCl (Acros Organics) de concentration 0,95 g/L. Le pH initial (pHi) a été ajusté à la valeur souhaitée par ajout d'hydroxyde de sodium (0,1 M) ou d'acide chlorhydrique (0,1 M) avant l'ajout du fer. Ainsi, l'oxydation et la précipitation instantanée du fer (II) notamment en réagissant avec les gouttes de la soude peuvent être évitées.

Le suivi de la teneur en oxygène dissous dans la solution a été effectué au moyen d'un oxymètre (Hanna HI 9142). Les mesures de pH ont été faites par une électrode Mettler Toledo à l'aide du logiciel Intelligent Sensor Management (iSense).

II.3.1 Expériences réalisées en milieu oxygéné

Avant le début de l'essai, le sulfate de fer est introduit dans la solution de NaCl de 2 L placée dans le réservoir et dont le pH est ajusté sous agitation. Après avoir démarré la pompe et fixé un courant sur le générateur électrique de façon à avoir la densité souhaitée (comprise entre 0,5 et 10 mA / cm^2), l'expérience est déclenchée au moment de l'application du courant. Tout au long de l'expérience, la concentration en fer ionique, la tension de la cellule, le pH et la concentration de l'O_2 ont été suivis par la prise régulière d'échantillons. La durée de la manipulation a été fixée à 60 minutes. À la fin de chaque essai, les électrodes sont soigneusement lavées avec une solution de HCl à 2%, polies avec du papier abrasif, puis rincées avec de l'eau déminéralisée pour éliminer les impuretés des surfaces.

II.3.2 Expériences réalisées en milieu anoxique

Pour les essais menés en milieu anoxique, la même unité d'EC et les mêmes conditions opératoires ont été utilisées. Cependant, un couvercle étanche empêchant l'échange avec l'air ambiant a été fixé sur le réservoir. Avant d'introduire le sulfate de Fe(II) dans la solution,

l'oxygène dissous a été chassé par barbotage d'azote dans le réservoir avec une recirculation continue de la solution. Le sel de fer n'a été ajouté que lorsque l'oxymètre affiche une concentration de O_2 nulle. Pour assurer des conditions anoxiques tout au long de la manipulation, l'espace entre le couvercle du réservoir et la solution est maintenu sous une atmosphère d'azote.

II.4. Analyses du fer et de l'aluminium

Le dosage du fer a été réalisé en suivant la démarche détaillée dans le chapitre précédent (section II.3). Quant à la mesure de la concentration totale en aluminium dissous, l'effluent prélevé au cours du traitement est acidifié afin de dissoudre tout l'aluminium précipité et de ne pas colmater l'appareil d'analyse. Les échantillons sont ainsi dilués afin de ne pas dépasser la limite de détection de l'appareil et pour rester dans le domaine de concentration de la courbe d'étalonnage. L'acidification et la dilution se font en une seule étape en utilisant une solution d'acide nitrique à 2%. Le facteur de dilution est estimé après calcul de la concentration théorique en aluminium à partir de la loi de Faraday en supposant pour ces estimations que le rendement faradique est égal à 1.

Les étalons (0 – 2,5 – 5 – 7,5 – 10 mg/L) sont préparés à partir d'une solution mère de 1000 mg/L et d'une solution nitrique (2% vol. HNO_3). Les analyses sont menés lorsque la courbe d'étalonnage aboutit à une droite linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$.

Après acidification ($pH \leq 2$) et dilution, l'aluminium a été dosé par plasma à couplage inductif-spectrométrie d'émission atomique, désigné par ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry). Le nombre de répétitions d'analyse demandé à l'appareil pour chaque échantillon a été fixé à 3.

III. Effet de la densité de courant

La densité de courant est un paramètre important pour contrôler la vitesse de la réaction d'élimination d'un polluant dans le processus EC étant donné que la vitesse de production de Al^{3+} et OH^- à l'anode et à la cathode est gouvernée par le courant. En effet, selon la loi de Faraday, plus le courant appliqué est élevé plus la concentration en coagulant augmente.

L'élimination de Fe (II) par EC a été étudiée à différentes densités de courant (2,5 - 5 - 7,5 - 10 mA/cm^2). Pour éviter le processus d'élimination du fer (II) par oxydation au stade précoce du traitement, le pH initial choisi est égal à 5 pour tous les essais de cette étude ; ainsi, le rôle du processus de l'électrocoagulation sera bien mis en évidence.

La figure III-3 illustre l'évolution de l'efficacité d'élimination du Fe(II) au cours du traitement pour les différentes densités de courants appliquées.

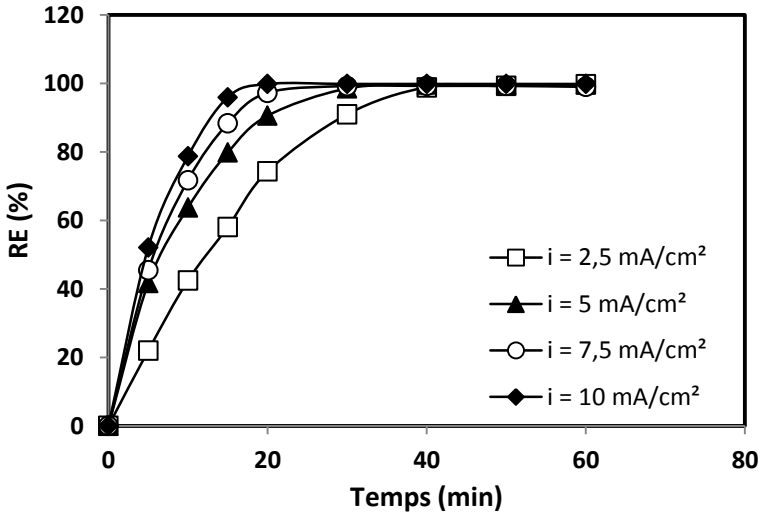


Figure III-2 : Evolution de l'efficacité d'élimination du Fe(II) en fonction du temps pour les différentes densités de courants

La figure ci-dessus montre que la vitesse de disparition du Fe(II) ionique augmente avec la densité de courant. Cette figure révèle également que le rendement d'élimination (RE%) relatif à chaque courant augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'équilibre. RE maximal passe de 97 à 99,8% lorsque la densité de courant évolue de 2,5 à 10 mA/cm^2. Cette observation a été faite à plusieurs reprises pour différents types d'effluents (Kobya et al, 2007 ; Brahmia et al, 2014 ; Hashim et al, 2017). Il est aussi important de signaler que, pendant le traitement, la concentration en oxygène indiquée par l'oxymètre a diminué. Cette baisse a été accompagnée par une coloration du liquide qui vire progressivement au jaune clair. Ceci implique que le fer (II) est converti en $Fe(OH)_3$, caractérisé par sa couleur jaune. A la fin de l'essai d'EC, un précipité jaune – orange gélatineux assez foncé a été séparé de la solution et s'est déposé au fond du réservoir. Il semble que le précipité soit formé sur le floc d'hydroxyde d'aluminium ou piégé dans les flocs avant décantation.

L'ensemble des principaux résultats qui ont été tirés de telles expériences se sont rassemblés dans la figure III-3 et le tableau III-1 qui révèlent l'évolution du pH, de l'énergie électrique (E) et de la dissolution d'aluminium en fonction de la densité de courant pour les rendements maximaux atteints.

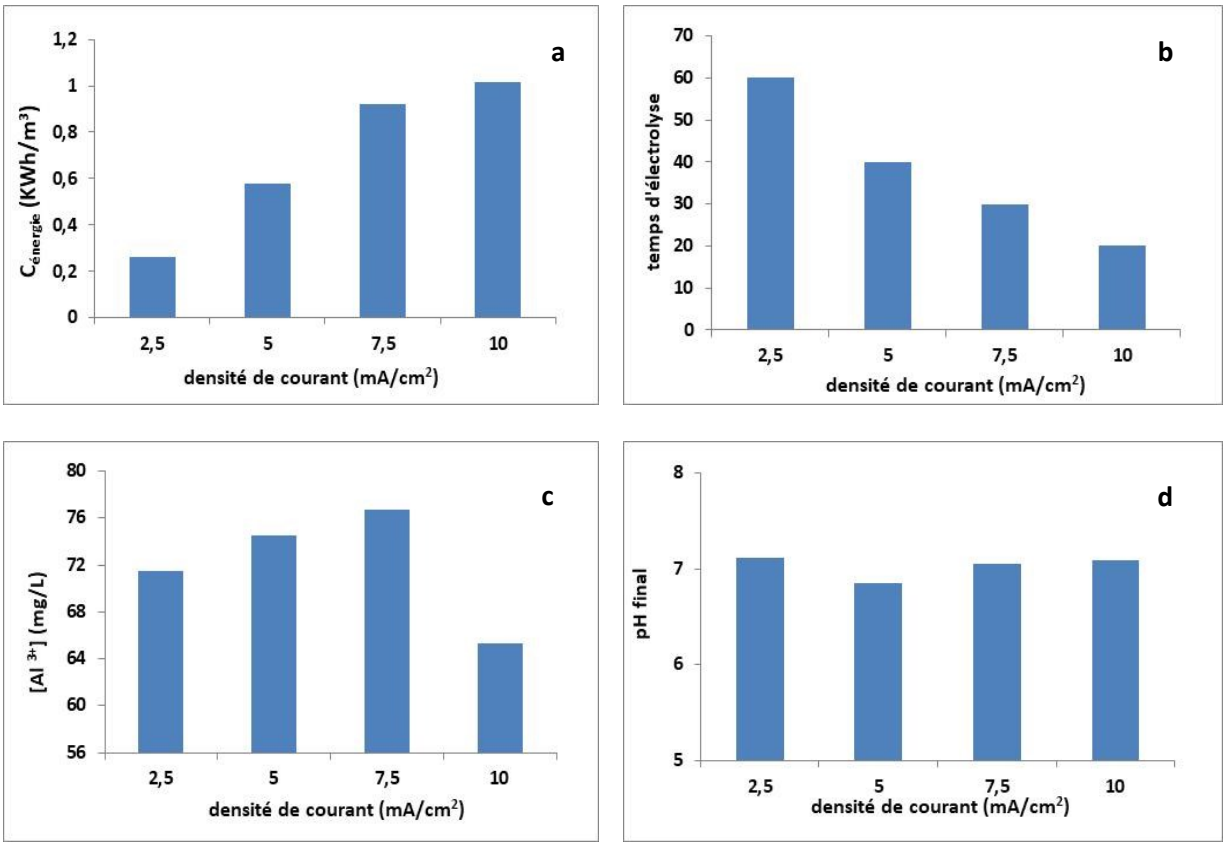


Figure III-3 : (a) quantité d'énergie (kWh/m^3), (b) temps d'électrolyse (min), (d) [Al^{3+}] (mg/L), (c) pH final à la fin du traitement

L'application d'une densité de courant de plus en plus importante réduit le temps nécessaire pour atteindre environ le même taux de déferrisation maximale (98±1%). Ce temps d'électrolyse vaut 60 min et seulement 20 min pour des densités de courant de 2,5 et 10 mA/cm² respectivement (Tableau III-1). Malgré ces temps relativement courts pour atteindre des rendements similaires, la consommation d'énergie calculée par l'équation (Eq III-1) se trouve augmentée avec la densité de courant. Ainsi, à i = 2,5 mA/cm² l'énergie consommée est d'environ 3,5 fois plus basse que la consommation énergétique à 10 mA/cm^2 (Tableau III-1) ce qui est dû à l'augmentation de la tension de la cellule.

$$C_{énergie}\,(kWh/m^3) = \frac{U_C \times I \times t}{V} \times 10^{-3} \qquad \text{(Eq III-1)}$$

D'après le dosage de l'aluminium total dissous, il suffit que le système produise une quantité d'aluminium dans l'intervalle de 65,3 - 71,5 mg/L pour obtenir un rendement maximal (98±1 mg/L).

Tableau III-1 : Conditions d'une déferrisation maximale pour différentes densités de courant

Densité de courant (mA/cm^2)	Temps d'électrolyse	pH final	$[Al^{3+}]$ (mg/L)	$[Al^{3+}]_{theo}$ (mg/L)	RE (%)	Energie (kWh/m^3)
2,5	60	7,11	71,5	43,9	97	0,26
5	40	6,85	74,5	58,7	99,2	0,58
7,5	30	7,05	76,7	67,8	99,3	0,92
10	20	7,09	65,3	58,7	99,8	1,02

Les mesures du pH montrent que la solution devient de moins en moins acide avec le temps d'électrolyse. Le pH passe de 5 à environ 7±0.1 quelle que soit la densité de courant.

Le tableau III-1 montre également que la teneur totale en Al^{3+} mesurée dépasse la quantité théorique calculée par la loi de Faraday. A titre d'exemple, à t = 60 min la concentration en aluminium dosé correspond à 71,5 mg/L alors que la concentration théorique vaut 44 mg/L pour i = 2,5 mA/cm². Cette différence est attribuée à l'effet de la corrosion de la cathode, catalysée par les ions chlorure, qui se manifeste par un noircissement sur la surface par rapport à celle de l'anode (Figure III-4B) selon la réaction (R I-3)

$$2Al + 6H_2O + 2OH^- \rightarrow 2\mathrm{Al}(OH)_4^- + 3H_2$$

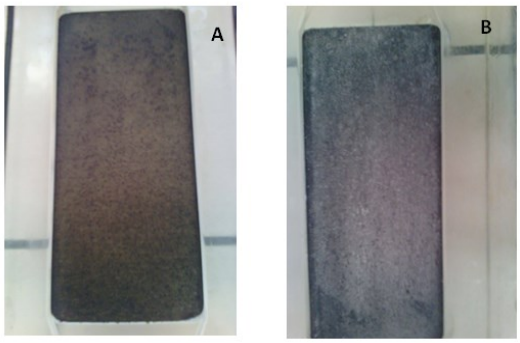


Figure III-4 : Etat des électrodes : (A) cathode (B) anode

La figure III-5 qui illustre l'évolution du rendement faradique relatif à chaque densité de courant montre que l'écart entre la quantité d'aluminium expérimentale dissoute et la quantité théorique est de plus en plus faible quand on augmente la densité de courant (figure III-6). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la densité de courant est élevée. En outre, pour des faibles densités de courants la part apportée par la corrosion est apparemment plus importante que pour de fortes densités de courant, pour lesquels l'apport faradique devient plus important.

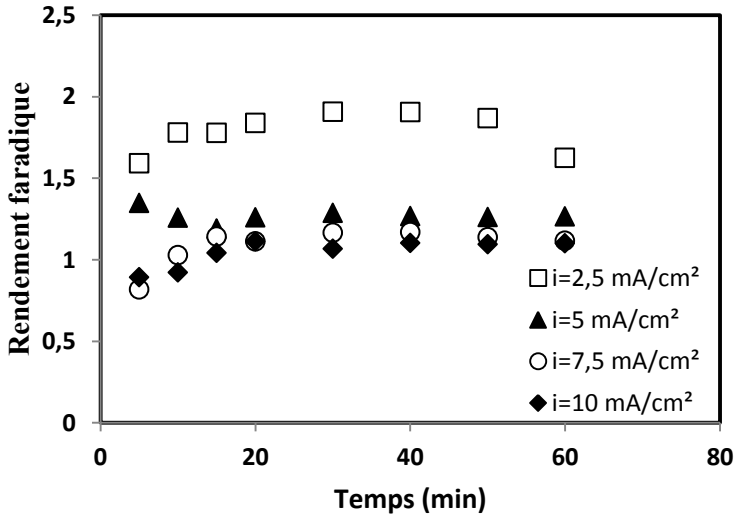


Figure III-5 : Variation du rendement faradique en fonction du temps pour différentes densités de courant

L'étude de l'effet de la densité de courant montre également qu'indépendamment de sa valeur, le rendement de déferrisation dépend principalement de la concentration en aluminium dissous en solution (figure III-6).

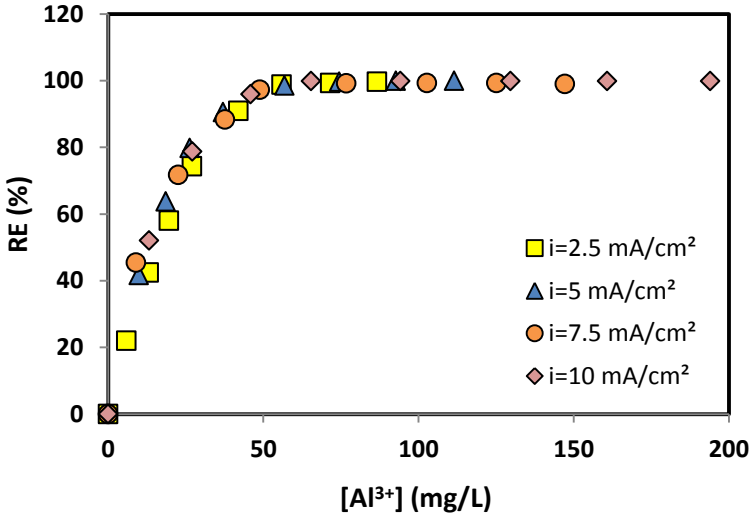


Figure III-6: Evolution du rendement en fonction de la concentration d'aluminium dissous

Suite à cette dépendance entre le taux de déferrisation et la teneur en Al^{3+}, il peut apparaître à première vue que l'hydroxyde d'aluminium formé est le seul responsable de la disparition du fer(II) de la solution. Le mécanisme pourrait être donc une adsorption de l'ion Fe^{2+} sur la surface des flocs. Néanmoins, les essais d'adsorption de Fe(II) sur $Al(OH)_3$ dans les

conditions anoxiques présentés dans le chapitre II, ont montré que le rendement d'élimination de Fe(II) par adsorption sur $Al(OH)_3$ reste faible. En effet, pour 207 mg/L de $Al(OH)_3$ ce qui correspond à 71,5 mg/L en aluminium dissous, cas de l'essai avec i = 2,5 mA/cm², la teneur de Fe(II) adsorbée vaut 18% (k_d = 0,21) à pH 6,5. Pour un pH final aux alentours de 7 (Tableau III-1), la quantité en fer adsorbée par 207 mg/L de $Al(OH)_3$ sera moins importante que la quantité adsorbée par 437 mg/L de $Al(OH)_3$ (k_d = 0,51 soit RE% =37% à pH = 7). De telles teneurs restent très faibles pour expliquer l'élimination à 99% environ enregistrée lors des essais d'EC (Tableau III-1). D'après ces données, il s'avère que l'adsorption est l'un des mécanismes d'élimination du Fe(II) par EC mais sa contribution reste faible ce qui laisse penser à la prédominance d'un ou d'autres phénomènes.

La dépendance de la teneur en fer éliminé par l'aluminium dissous (Figure III-6) pourra être liée à la génération d'ions hydroxyde qui accompagne la production de Al^{3+} pour former les flocs de $Al(OH)_3$. En effet, l'alcalinisation de la solution dans la cellule électrochimique, en particulier à proximité de l'interface cathode-électrolyte, peut donner lieu aux réactions suivantes :

- Formation d'espèces très réactives de Fe(II) notamment $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)°_2$ qui présentent des constantes de vitesse très élevées (tableau II-7, chapitre II) et donc accélèrent l'oxydation.

$$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^+ \qquad \text{(R III-1)}$$

$$Fe(OH)^+ + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad \text{(R III-2)}$$

avec des constantes de formation K_1 et K_2 égales à $10^{4,5}$ M^{-1} et $10^{2,93}$ M^{-1} respectivement (Morgan and Lahav, 2007).

- Formation d'hydroxyde de Fe(II) solide dans la phase liquide à proximité de la cathode, où le pH local est significativement élevé par rapport au sein de la solution (annexe III) :

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$$

avec un produit de solubilité Ks = 8. 10^{-16} M^3 (Singer and Stumm 1970).

- Complexation des espèces solubles d'aluminium tel que $Al(OH)_4^-$ avec les ions ferreux (Benhadji et al, 2011).

Par association de ces résultats à ceux présentés dans le chapitre précédent, il apparait clairement que l'élimination du fer (II) par adsorption sur les flocs de $Al(OH)_3$ ne pourrait être

le mécanisme qui prédomine le processus. L'oxydation est un processus qui intervient et qui est tout à fait visible à partir de la couleur de la suspension qui devient jaunâtre dès le début des expériences. Ce qui est difficile à déterminer suite à cette étude est le moment auquel a lieu l'oxydation; avant ou après précipitation du fer (II). Les valeurs des pH finaux ne permettent pas de trancher entre ces deux processus dans lesquels le fer (II), soit consomme des OH^- (précipitation de $Fe(OH)_2$) soit libère des protons (oxydation de Fe(II)). En effet le pH est quasi le même à la fin des expériences. Ainsi, afin de trancher entre les hypothèses envisagées ci-dessus, la section suivante sera consacrée à l'étude du rôle de l'oxydation dans l'élimination du fer par EC.

IV. Rôle de l'oxydation dans l'élimination du Fe(II) par EC

Etant donné que le pH pendant les essais d'EC varie de 5 à environ 7 avec le temps et que l'oxydation est largement affectée par le pH du milieu (sa cinétique devient rapide pour pH > 6,5 en présence d'oxygène dissous, cette section met l'accent sur l'effet de ces deux paramètres sur le processus d'élimination du fer par EC afin de pouvoir évaluer l'influence de cette réaction sur le rendement d'élimination d'une part et d'interpréter les mécanismes qui traduisent le plus précisément possible ce qui se passe dans le système d'autre part.

IV.1 Effet du pH sur la déferrisation par EC

La valeur du pH choisie pour étudier l'effet de la densité de courant sur l'élimination de Fe(II) était 5 afin de minimiser l'oxydation de Fe(II) dès le début de l'essai. Pour évaluer son effet sur cette réaction d'oxydation, le pH initial a été varié de 5 à 8 en conservant une densité de courant de 2,5 mA/cm^2 pour chaque essai. La figure III-7 illustre l'évolution de l'efficacité d'élimination du Fe(II) et du pH de la solution en fonction du temps à différent pH_i.

La figure III-7 illustre l'évolution de l'efficacité d'élimination du Fe(II) et du pH de la solution en fonction du temps à différents pH_i.

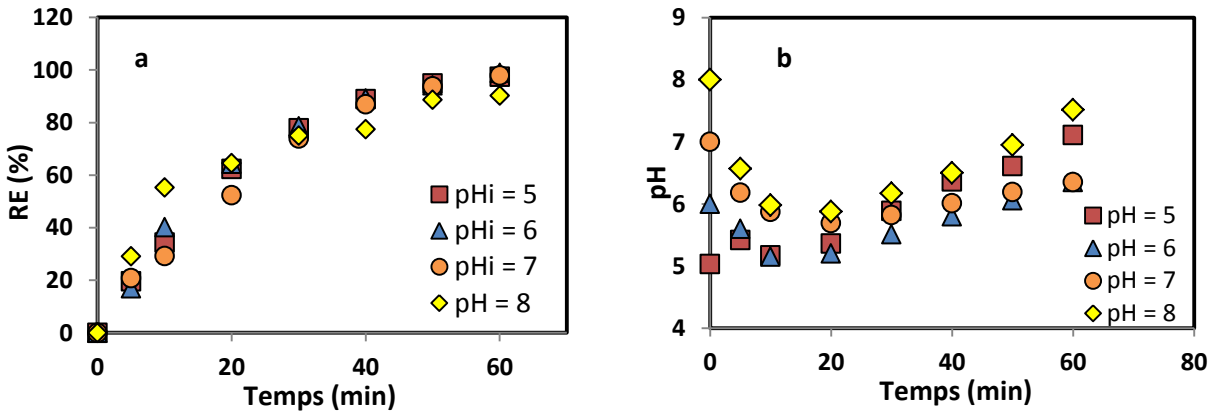


Figure III-7: Evolution de a) l'efficacité d'élimination du Fe(II) et b) du pH de la solution au cours du traitement à différent pH_i

La figure III-7a montre que l'évolution du rendement d'élimination est quasi indépendante du pH initial de la solution. Toutefois, à la fin de l'expérience on enregistre une certaine variation commenté par la suite. La figure III-7b révèle que la valeur initiale du pH de la solution affecte l'évolution du pH de la solution pendant l'électrolyse. En effet, pour des pH initiaux supérieurs ou égaux à 6, une chute du pH de la solution a été constatée au cours des 10 premières minutes. Elle est d'autant plus importante que le pH initial est élevé. Cette baisse de pH est attribuée à l'hydrolyse du fer ferreux produisant les espèces $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)_2$ et qui résulte en la libération de protons. Au-delà du minimum enregistré dans l'intervalle 10 à 15 min, le pH reprend sa croissance pour atteindre des valeurs comprises entre 6 et 7.1 selon le pH initial du milieu.

L'indépendance du rendement de la valeur du pH permet de conclure que la disparition du fer (II) de la solution par oxydation ne pourrait pas être un mécanisme prédominant dans le processus de la déferrisation par EC. Les formes hydrolysées $Fe(OH)_2^\circ$ et $FeOH^+$ qui se forment au début de l'expérience et qui sont facilement oxydables semblent ne pas avoir un effet très important sur la disparition du fer et ce vu le faible pH (~ 5 et 6) (figure 7b).

Afin de mieux mettre en évidence le rôle de l'oxydation dans le rendement de déferrisation par EC, une série d'expériences d'oxydation-précipitation dans une cuve agitée ouverte a été réalisée avec la même solution que celle utilisée dans les essais EC. La durée de l'expérience a été fixée à 60 min. Le pH initial a été varié entre 5 et 8 par ajout de NaOH ou HCl avant l'ajout du sulfate de fer.

Dès son introduction dans la solution de NaCl, le fer (II) s'hydrolyse et le pH diminue comme le montre le Tableau III-2 après minutes. La teneur en formes hydrolysées $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2^\circ$ croît avec le pHi.

Tableau III-2: Fractions des espèces de Fe(II) et RE % par oxydation-précipitation en fonction of pH_i

pH_i *(avant ajout du fer)*	5	6.5	7	7.5	8
pH (*à t = 5 min)*	4,98	5,28	5,43	5,63	5,8
Fraction du $Fe(OH)^+$ à t = 5 min ($f \times 10^5$)	0,2	1,5	2,4	11,5	11,9
Fraction du $Fe(OH)_2^\circ$ à t = 5 min ($f \times 10^{10}$)	0,02	0,7	1,6	36,3	38,8
RE (%)	0	3	5	6	8

Les complexes d'hydroxyde de fer, connus par leur forte réactivité avec O_2 pour former le précipité $Fe(OH)_3$ (Morgan et Lahav, 2007), ont été quantifiés en utilisant les constantes d'équilibre K_1 et K_2.

Le rendement d'élimination du fer par oxydation (RE) à l'équilibre augmente légèrement lorsque le pHi augmente. A pH 5, le rendement est nul et atteint seulement 8% à pH initial de 8. Ainsi, l'hydrolyse de Fe^{2+} lors des premières minutes suivie de l'oxydation des espèces de Fe(II) de l'essai d'EC semble avoir un effet mineur dans le processus de la déferrisation par EC surtout pour les pH acides inférieurs à 6.5.

Dans les essais d'EC, l'évolution du pH après le minimum atteint vers des valeurs de pH de 5,3 à 6 suit des vitesses comparables au cours du traitement pour les différents essais. Pendant les 40 premières minutes de l'électrolyse, le pH ne dépasse pas 6.5 alors que le rendement est voisin de 90%. Ainsi, le mécanisme d'oxydation-précipitation pour l'élimination du fer n'est pas envisageable au moins pour les premiers 90% de la quantité du fer éliminée de la solution. Il semble donc que l'effet du pH initial dans le processus EC se réduit à la formation de complexes ioniques de Fe(II) suite à l'hydrolyse du Fe^{2+}. Ces résultats permettent donc de déduire que la précipitation de $Fe(OH)_{2(s)}$ au voisinage de la cathode est le mécanisme prédominant qui régit l'élimination de Fe(II).

A la fin des expériences comme il a été déjà évoqué, une faible variation s'est manifestée sur le rendement final. Le rendement final est de l'ordre de 97 et 99% pour un pHi 5 et 6

respectivement et baisse pour qu'il ne dépasse pas 90% à pHi 8 (Figure III-8). Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de Vasudevan et al (2009) et de Hashim et al (2017) où il a été montré que le pH 6 est le pHi optimal pour un traitement de Fe(II). Ceci a été expliqué par la prédominance de la forme insoluble $Al(OH)_3$ adsorbant des ions Fe^{2+}.

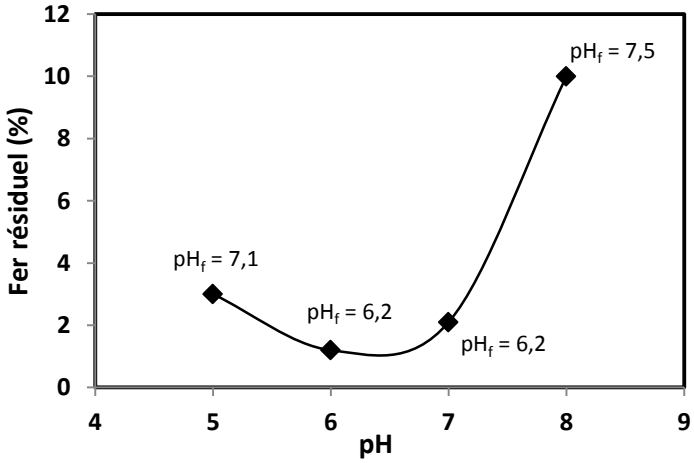


Figure III-8 : Fe(II) résiduel à différent pH_i

Dans le cas de la présente étude, l'effet sur le rendement final est plutôt en rapport avec le pH final atteint dans le réservoir du système de l'électrolyse. Pour les faibles rendements enregistrés, le pH final était supérieur à 7,1. Le rendement maximal de 99% est atteint pour une valeur de pHf = 6,35 (Figure 7-b). Selon Hashim et al, (2017), la réduction de l'efficacité d'élimination du Fe(II) à un pH plus acide ou plus basique est attribuée aux formes prédominantes d'espèces d'aluminium. Or, les cations $Al(OH)_n^{(3-n)+}$ (pH acide de l'ordre de 4 et 5) et les anions $Al(OH)_4^-$ (pH alcalin), n'ont aucune capacité d'adsorption (Hashim et al, 2017). Cependant, d'après les essais d'adsorption en milieu anoxique, l'adsorption du Fe(II) augmente avec le pH. De ce fait, il pourrait être suggéré que, dans la première période d'un essai EC où le pH après ajout de fer est acide (5<pH<6) avec des teneurs de plus en plus importantes de $FeOH^+$ et $Fe(OH)_2$, et pour de faibles concentrations d'aluminium, la précipitation de $Fe(OH)_{2(s)}$ prédomine le mécanisme d'élimination du fer par le procédé EC. Dans la période où le pH de la solution est entre 6 et 7 avec une concentration plus importante de $Al(OH)_3$ dans le milieu, l'adsorption pourrait participer comme deuxième mécanisme dans l'élimination du fer (II) avec la précipitation. Les espèces qui s'adsorbent sont soit Fe^{2+}, $FeCl^+$ ou $FeOH^+$ soit les trois à la fois. Ainsi, la baisse des pHf des solutions à pHi 6 et 7 par rapport aux pHf des solutions à pHi 5 et 8 est certainement attribué avec la précipitation de $Al(OH)_3$

qui est présent d'une manière plus importante dans le cas des pHi 6 et 7 ce qui explique le meilleur rendement à ces deux pHi.

Afin d'identifier le rôle exact de l'oxydation dans le mécanisme d'élimination du fer par EC, des essais d'électrocoagulation ont été alors effectués en milieux anoxique.

IV.2. Déferrisation par EC en milieux anoxique et oxygéné

Afin de réduire le nombre de paramètres qui interviennent dans la réduction de la quantité de fer ionique de la solution lors d'un essai d'EC, des expériences de déferrisation ont eu lieu en milieu anoxique selon le protocole expliqué ci-dessus afin d'éviter l'oxydation comme processus de déferrisation.

Pour évaluer le rôle de l'oxydation, l'élimination du Fe(II) par EC a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires dans des solutions riches et dépourvues d'oxygène dissous. Pour les essais en conditions anoxique, l'oxygène a été éliminé de la solution comme le décrit la section (II.3.2). La densité de courant a été variée dans l'intervalle 0,5 à 2,5 mA/cm^2. La densité de courant a été choisie inférieure aux densités appliquées dans la section III. En effet, ceci nous permet d'avoir un traitement plus lent en vue d'assister à une observation plus précise de la progression du traitement. Le pH initial a été fixé à 5 et la durée des essais était suffisante pour atteindre des rendements élevés d'élimination du Fe(II).

Pour tous les essais réalisés en milieu anoxique, la teneur en O_2 est restée nulle tout au long de l'expérience. Ceci montre que la réaction d'oxydation de l'eau à l'anode ne s'est pas produite. La figure III-9 présente la variation du rendement de déferrisation et du pH avec la densité de courant, la nature de l'atmosphère gazeuse et la présence du Fe(II).

L'examen de cette figure montre que la cinétique d'élimination du Fe(II) est peu affectée par la nature de l'environnement gazeux pour les différentes densités de courant. Cependant, un écart entre les valeurs de pH de la solution qui est d'autant plus important que le temps d'électrolyse augmente est observé. En outre, en comparaison à l'évolution du pH en milieu sans fer, la présence du fer dans les deux milieux réduit le pH de la solution. En milieu oxygéné, le pH de la solution est plus acide (figure III-9).

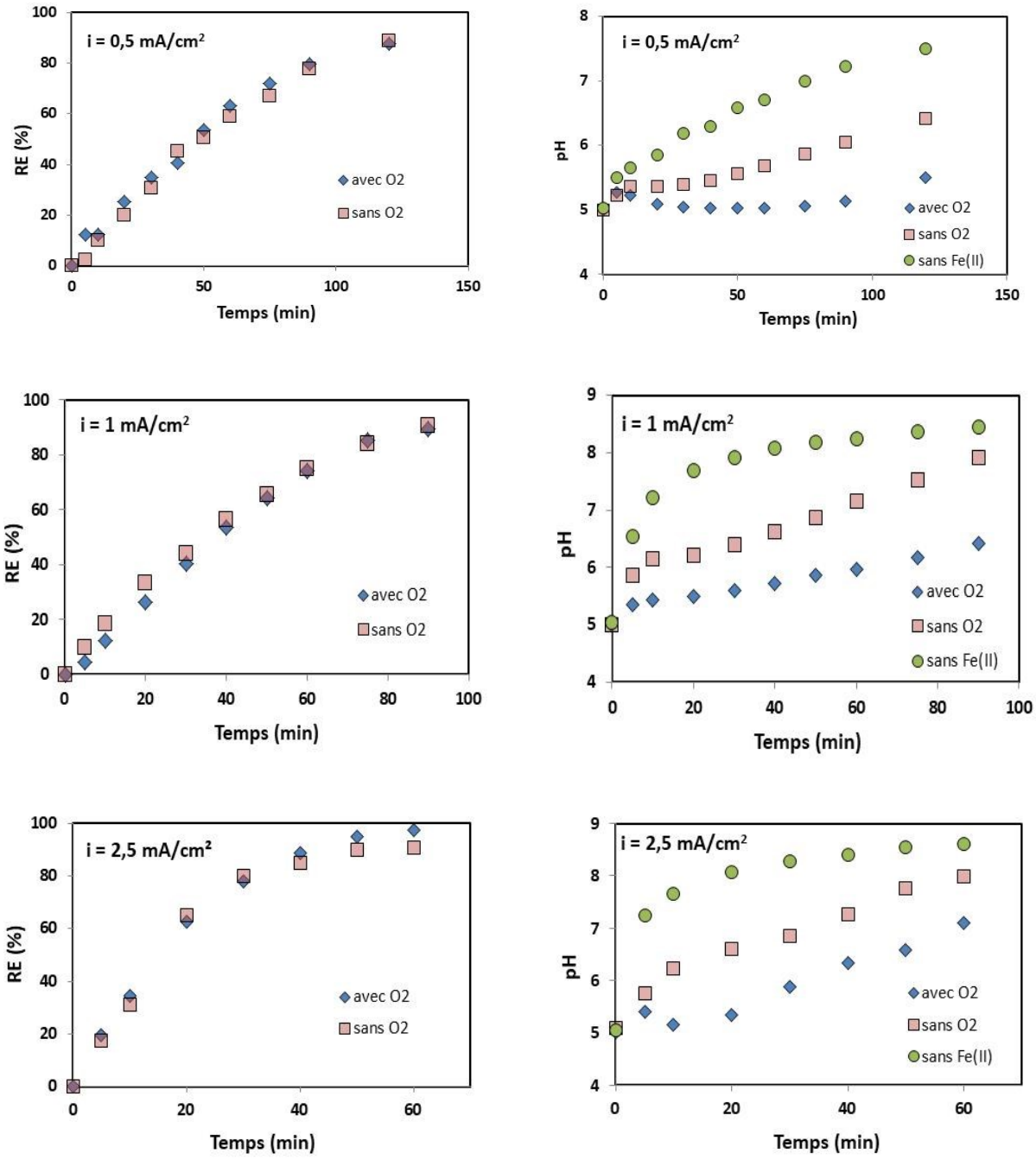


Figure III-9: Variation du rendement de déferrisation et du pH en fonction du temps avec la densité de courant, l'atmosphère gazeux et la présence du Fe(II)

En milieu anoxique, la baisse du pH, par rapport à la solution sans fer, en présence de Fe(II), pourrait être expliquée par la réaction, d'autant plus qu'avec les ions Al^{3+} libérés à l'anode, les OH^- générés à la cathode avec le Fe^{2+} pour former $Fe(OH)_{2(s)}$, précipité de couleur verte qui apparait visiblement dans la solution dès le début de l'essai et sans atteindre pH 7,5 (pH de début de précipitation de 25 mg/L de Fe^{2+} dans les conditions normales) dans la solution (Figure III-10). Ceci prouve la précipitation au voisinage de la cathode où le pH est élevé. Il

donc est possible d'avancer que, dans les essais effectués *sans oxygène*, le fer ferreux a été éliminé à la fois par précipitation de $Fe(OH)_2$ et par possible adsorption des espèces de Fe(II) sur les flocs de $Al(OH)_3$. Selon les valeurs faibles du pH dans la solution, le mécanisme qui prédomine est la précipitation de l'hydroxyde de fer (II).

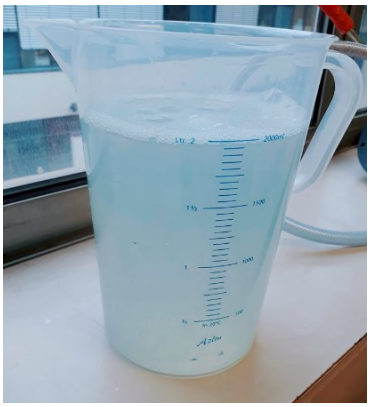


Figure III-10 : Solution verdâtre récupérée à la fin d'un essai EC
en milieu anoxique avec i = 1 mA/cm^2

Le phénomène de l'adsorption comme mécanisme d'élimination du fer ionique prend de l'importance avec le courant et le temps d'électrolyse, sans qu'il soit prédominant. Pour des densités de courant supérieures et sans oxygène, le pH augmente progressivement de 5 pour atteindre des valeurs proches de 8: au début de l'essai, lorsque les valeurs de pH sont modérées, la précipitation est le phénomène dominant. Ceci est traduit par la coloration verte de la solution dès les premières minutes. Même si elle ne devient pas prédominante, l'adsorption contribue de plus en plus à l'élimination du Fe(II) ionique suite à l'augmentation du pH. Dans la solution, le fer est majoritairement sous forme de Fe^{2+}.

En milieu oxygéné, la baisse plus forte du pH par rapport au pH du milieu anoxique est certainement due à la génération des protons H^+ suite à l'oxydation des espèces du fer(II) ou du $Fe(OH)_{2(s)}$. En effet, la sonde à oxygène plongée dans le réservoir a montré que la concentration d'oxygène dissous diminue de son niveau de saturation (près de 8 mg/L à la température de travail) tout au long de l'élimination du Fe (II), et ce selon la densité de courant appliquée. En effet, la consommation en oxygène ($[O_2]_0 - [O_2]_t$) est d'autant plus importante que la densité de courant est élevée (Figure III-12). Puisque l'élimination du Fe(II) a été réalisée à des vitesses comparables dans les milieux anoxiques ou oxygénés, le Fe(II) est éliminé selon le même mécanisme que dans le milieu anoxique et la consommation d'oxygène devrait être attribuée à l'oxydation de toutes les espèces de Fe(II) ; $Fe(OH)_2$ (Génin et al, 2006) ainsi que Fe^{2+} et ses complexes après adsorption sur la surface de $Al(OH)_3$.

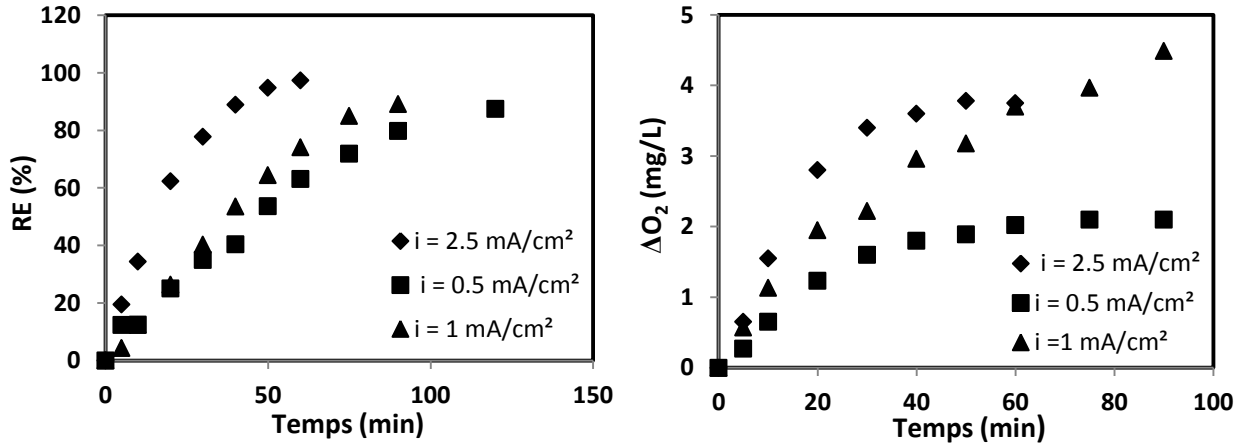


Figure III-11 : Evolution du a) RE(%) b) ΔO_2 au cours du traitement de Fe(II) à différentes densités de courant

Comme illustré à la figure III-11, le rendement d'élimination augmente régulièrement avec la consommation d'oxygène et la densité de courant appliquée. Néanmoins, pour atteindre un rendement d'élimination maximal (≈ 100%), la consommation d'oxygène dissous était proche de 3,8 mg / L pour i = 2,5 mA/cm^2 (t = 40 min), 4 mg /L pour i = 1 mA/cm^2 (t = 90 min) alors que seulement 2 mg/L d'oxygène dissous étaient suffisants pour éliminer presque la totalité du fer à la fin de l'essai avec i = 0,5 mA/cm^2. Ceci montre une fois de plus que l'élimination du fer par EC ne dépend pas de l'oxydation de Fe(II).

Pour une étude plus approfondie sur ce point, nous avons essayé de corréler la consommation d'oxygène du milieu avec l'élimination de Fe(II) de la solution (figure III-13).

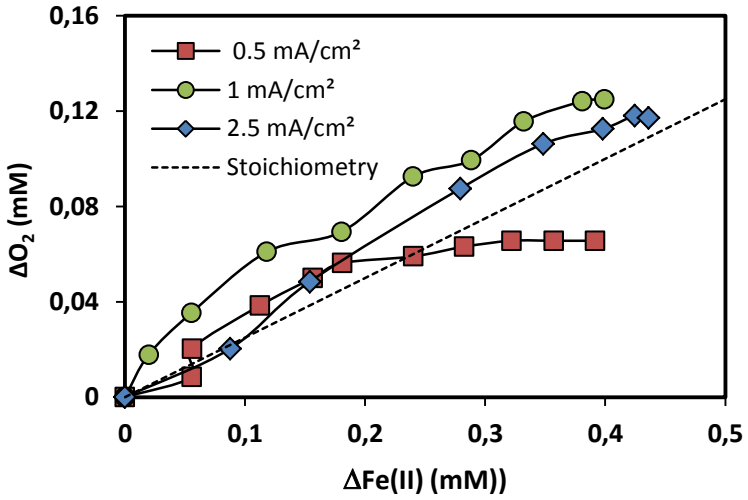


Figure III-12: Variation de ΔO_2 vs ΔFe(II) pour différentes densités de courant

En supposant qu'il n'y ait pas de transfert d'oxygène de l'atmosphère à la solution et compte tenu de la stœchiométrie de la réaction (R I-5), la progression de l'oxydation de Fe(II) devrait suivre la droite pointillée avec une pente égale à ¼ en prenant des concentrations molaires. La figure III-12 montre que les données sont en accord avec la droite théorique pour les deux plus grandes densités de courant. Ainsi, ceci laisse estimer que Fe(II) est entièrement oxydé en Fe(III) à hautes densités de courant. Cependant, à 0,5 mA/cm^2, les données expérimentales suivent la courbe théorique dans la première partie du traitement puis elles se stabilisent : cela révèle que Fe(II) n'est pas totalement oxydé ; probablement il est partiellement adsorbé sur les flocs de $Al(OH)_3$ en donnant la forme $Fe(OH)_2$.

IV.2.1. Oxydation de Fe(II) ionique en phase liquide par l'oxygène de l'air en EC: prédiction par deux modèles cinétiques

La fraction oxydée de Fe(II) en phase liquide a été estimée par des prédictions théoriques. Le modèle développé pour prédire la différence des comportements d'électrocoagulation dans des environnements anoxique et oxygéné, repose sur la variation expérimentale du pH dans des essais EC à 2,5 mA cm^{-2}. Les hypothèses suivantes ont été envisagées:

- Sans barbotage d'azote, la concentration en oxygène est supposée constante et égale à la concentration de saturation à 25°C. La concentration d'oxygène dissous a été fixé à $0{,}258.10^{-3}$ M, soit 8,26 mg / L pour tous les calculs.
- Comme la cinétique d'oxydation du Fe(II) dépend fortement du pH, notamment en milieu neutre et alcalin, les calculs ont été faits en tenant compte des erreurs de mesure du pH en supposant que toutes les valeurs du pH devaient être plus élevés de 0.1 unité ou bien plus bas de 0.1 afin d'évaluer l'effet de cette incertitude sur la fraction de Fe(II) oxydée.
- L'effet catalytique des espèces de Fe(II) est négligé.
- La température a été choisie égale à 25°C (298 K). La force ionique a été calculée en tenant compte de la seule présence de sulfate de fer(II), correspondant à $I = 1{,}79.10^{-3}$ M.

a) Modèle de Pettine

Pour l'oxydation de Fe(II) par O_2, la loi cinétique rapportée par Millero et al (1987) puis mentionnée par Pettine (1998) est :

$$\frac{d[Fe(II)]}{dt} = -k[O_2]\left[OH^-\right]^2\left[Fe(II)\right] \qquad \text{(Eq III-2)}$$

$$\text{avec } \log k = 21.56 - \frac{1545}{T} - 0.47\sqrt{I} - 646\frac{\sqrt{I}}{T} + 0.72I \qquad \text{(Eq III-3)}$$

Dans les conditions de travail, la constante de vitesse est égale à k = 8,98.10^{15} L^3 mol^{-3} min^{-1}. L'intégration numérique de l'équation cinétique (Eq III-2), selon un schéma des différences finies d'Euler dans lequel la concentration au temps i+1 est calculée à partir de la concentration connue au temps i comme l'indique l'équation ci-dessus :

$$\frac{C_{i+1} - C_i}{t_{i+1} - t_i} \approx -k\left(\frac{C_{i+1}^{O2} + C_i^{O2}}{2}\right)\left(\frac{C_{i+1}^{OH-} + C_i^{OH-}}{2}\right)^2\left(\frac{C_{i+1} + C_i}{2}\right) = -kA_i\left(\frac{C_{i+1} + C_i}{2}\right) \qquad \text{(Eq III-4)}$$

où A_i est le produit des concentrations moyennes d'oxygène dissous et d'ions OH^- dans l'intervalle de temps considéré. . L'équation (Eq III-4) aboutit à l'expression suivante de C_{i+1} :

$$C_{i+1} = C_i \frac{1 - \frac{kA_i(t_{i+1} - t_i)}{2}}{1 + \frac{kA_i(t_{i+1} - t_i)}{2}} \qquad \text{(Eq III-5)}$$

Les résultats illustrés sur la figure III-14 montrent que, dans le cas de i = 2,5 mA/cm^2, environ 12% de fer divalent peut être oxydé par l'oxygène dissous à la fin de l'essai et que l'oxydation devient plus rapide lorsque le pH dépasse 6,3 après 40 minutes. De plus, une erreur de 0,1 unité de pH peut affecter considérablement l'avancement de la réaction d'oxydation qui atteint 19% à pH+0,1 et 8% seulement à pH-0,1 (Figure III-13).

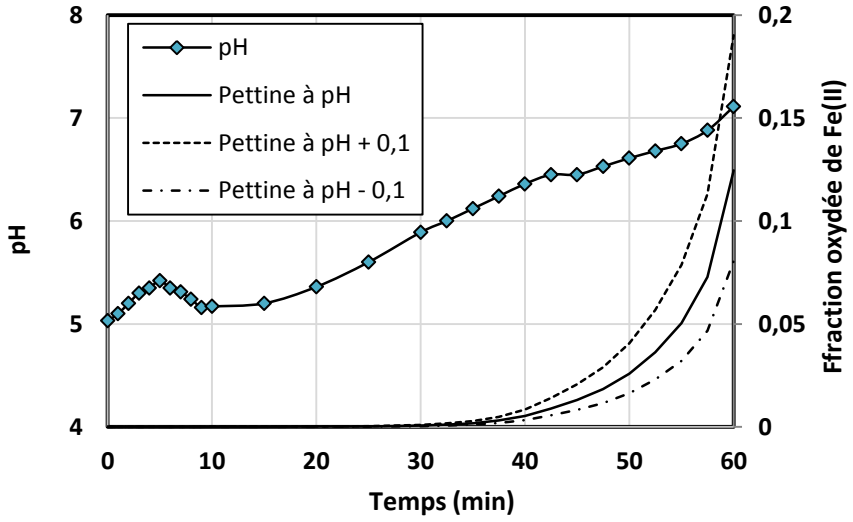


Figure III-13: Evolution de la fraction oxydée de Fe(II), calculée par le modèle de Pettine, et profil expérimental du pH en fonction du temps

b) Modèle de Morgan and Lahav

Comme il a été précédemment montré, plusieurs espèces de Fe(II) sont réactives en présence d'oxygène mais avec des réactivités différentes selon l'espèce dans une gamme de pH comprise entre 5 et 8. Morgan and Lahav (2017) ont exprimé la loi cinétique d'oxydation comme résultant de trois contributions:

$$\frac{d[Fe(II)]}{dt} = -\left(k_1\left[Fe^{2+}\right] + k_2\left[Fe(OH)^{+}\right] + k_3\left[Fe(OH)_2\right]\right) \quad \text{(Eq III-6)}$$

avec $k_1 = 6\ 10^{-5}$ L mol^{-1} min^{-1}, $k_2 = 1.7$ L mol^{-1} min^{-1} et $k_3 = 4.3\ 10^{-5}$ L mol^{-1} min^{-1} à 20°C en l'absence de sels étrangers dans le milieu. Selon cette deuxième loi valable pour l'eau en équilibre avec l'air et qui ne fait pas intervenir directement la concentration en oxygène dissous, la concentration en ions hydroxyde n'intervient pas directement dans la cinétique.

Pour l'application de ce modèle, quatre espèces de Fe(II) ont été considérées: Fe^{2+}, $FeCl^{+}$, $Fe(OH)^{+}$ et $Fe(OH)_2$. Le complexe $FeCl^{+}$ est formé selon:

$$Fe^{2+} + Cl^{-} \rightarrow FeCl^{+} \quad \text{(R III-3)}$$

Avec une constante d'équilibre K_{FeCl} égale à $10^{0,3}$ M^{-1}. En tenant compte des stœchiométries des réactions équilibrées (R III-1), (R III-2) et (R III-3) et en exprimant [Fe(II)] comme la somme des concentrations des quatre espèces citées ci-dessus l'équation suivante est obtenue:

$$\frac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe(II)\right]} = 1 - \frac{\left[Fe(OH)^{+}\right]}{\left[Fe(II)\right]} - \frac{\left[Fe(OH)_2\right]}{\left[Fe(II)\right]} - \frac{\left[Fe(Cl)^{+}\right]}{\left[Fe(II)\right]} \quad \text{(Eq III-7)}$$

Pour le calcul des concentrations des deux formes d'hydroxyde, la concentration d'OH^{-} était égale à la moyenne de celles aux temps (i+1) et i. L'intégration a été réalisée par la même méthode utilisée pour le modèle de Pettine.

La comparaison entre les deux modèles illustrée sur la figure III-13, indique que l'oxydation de Fe(II) dans la phase liquide commence à un pH ≈ 6,3 pour les deux modèles. À ce pH, 88% du fer était déjà éliminé de la solution (figure III-11). Ceci confirme que la consommation significative d'oxygène observée dans la section précédente n'est pas due à l'oxydation de Fe(II) en phase liquide mais plutôt à l'oxydation Fe(II) en phase solide avec soit le précipité de $Fe(OH)_2$ soit avec les espèces de Fe(II) adsorbés sur les flocs de Al(III). Malgré la différence obtenue entre les deux modèles, les calculs réalisés ont prouvé la prédominance du phénomène de la précipitation de $Fe(OH)_2$ dans le processus d'élimination du Fe(II).

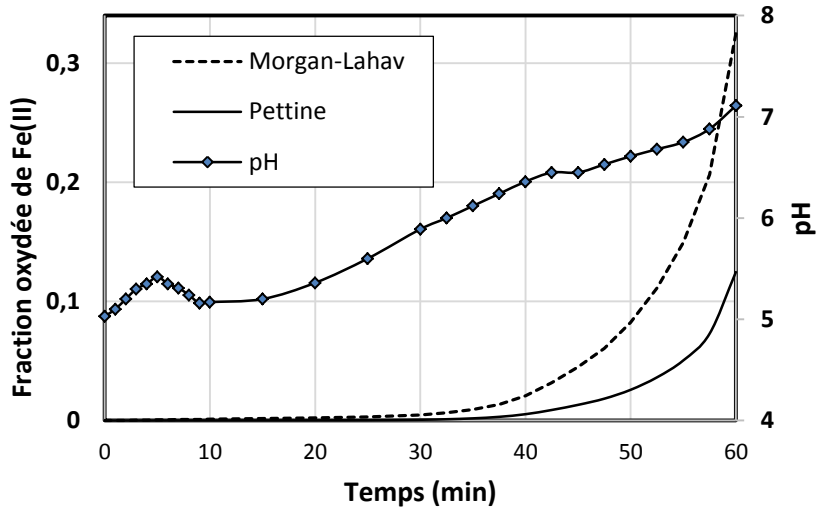


Figure III-14: Evolution de la fraction oxydée de Fe(II) calculée par les deux modèles de Pettine et Morgan and Lahav

V. Caractérisation du solide

L'analyse DRX du précipité récupéré par filtration de la suspension à la fin d'un essai à i = 2,5 mA/cm^2 en milieu oxygéné (Figure III-15) révèle la présence de l'hydroxyde d'aluminium sous la forme gibbsite ($Al(OH)_3$) ayant une structure monoclinique avec des pics qui apparaissent aux positions 2θ 18,36° ; 20,41° et 27,99°. Il est à noter ici que la cristallinité de la gibbsite formé par le système EC est meilleure ; les pics sont plus fins et plus intenses. Le diffractogramme RX révèle également la présence de la Lépidocrocite aux positions 37,65° et 64,36°.

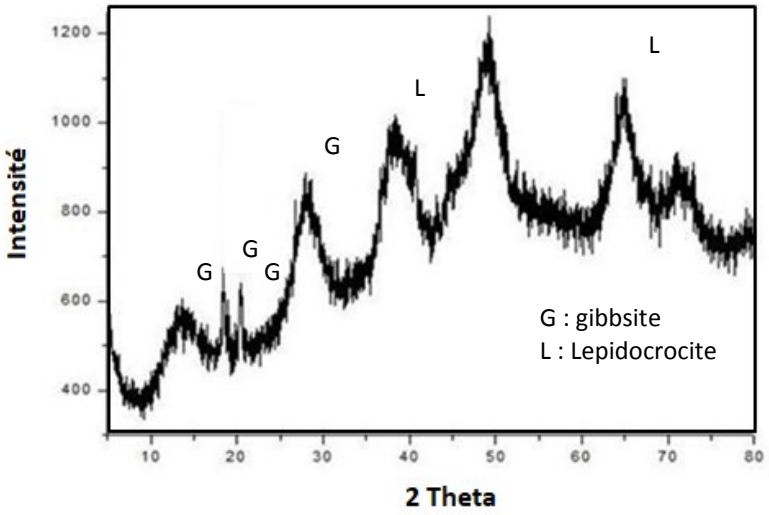


Figure III-15 : Diffractogramme RX du précipité récupéré d'une solution traité avec i = 2,5 mA/cm² en milieu oxygéné à T = 20°

VI. Conclusion

La technique d'électrocoagulation s'est avérée être une méthode efficace pour le traitement des eaux contenant du Fe(II) avec une demande d'énergie modérée. L'effet des paramètres opératoires tels que le pH initial et la densité de courant, a été étudié en profondeur. Les résultats ont montré que la précipitation de $Fe(OH)_2$ au voisinage de la cathode et l'adsorption des ions Fe^{2+} permettent l'élimination du Fe (II). Sur la base de deux modèles cinétiques, il a été démontré que la contribution de l'oxydation du Fe(II) en phase liquide dans le processus global d'élimination ne peut être significative que pour un pH supérieur à 6,3. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude d'élimination du Fe(II) par EC dans des conditions anoxiques. Les précipités formés sont piégés dans l'hydroxyde d'aluminium amorphe produisant ainsi de grands flocs de Al-Fe qui se décantent. En présence de l'oxygène de l'air, la phase solide Fe(II) peut être oxydée pour donner la lépidocrocite (γFeO(OH)) mais sans amélioration du rendement d'élimination du Fe(II) par rapport aux rendements obtenus en atmosphère exempt d'oxygène.

Dans les eaux naturelles contenant plusieurs ions tel que l'hydrogénocarbonate, l'élimination du Fe(II) peut être affectée par la formation de divers précipités tels que $FeCO_3$, ou $CaCO_3$. Ainsi, le chapitre suivant s'intéresse à l'évaluation de la performance d'EC dans le processus d'élimination du Fe (II) en milieu carbonate.

CHAPITRE IV

IMPACT DES MILIEUX CARBONATES SUR LA PERFORMANCE DU PROCEDE EC

I. Introduction

D'après la revue de la littérature, plusieurs paramètres peuvent affecter le processus de la déferrisation par EC et influencer ainsi la performance du procédé telle que la composition du milieu réactionnel. Lors de l'étude présentée dans le chapitre précédent sur les mécanismes qui régissent la déferrisation par EC, le milieu de travail NaCl-$FeSO_4$-H_2O était un système simple afin de réduire le nombre de paramètres intervenant. Cependant, les effluents traités par EC sont généralement des eaux chargées en minéraux, en matières en suspensions, en matière organique, etc.

Les effluents peu chargés telles que les eaux naturelles destinées à l'irrigation, la consommation ou à des fins industrielles sont caractérisées dans la plupart des cas par de fortes teneurs en ions hydrogénocarbonate et calcium en plus des sulfates, du magnésium, des chlorures et du sodium. Dans un système d'électrolyse tel que l'EC et selon le courant/potentiel imposé, parmi les espèces que contient une eau naturelle, celles du système carbonique CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-} sont les plus réactives suite à la libération des hydroxydes formés à la cathode. Même si toutes ces espèces peuvent participer à des réactions acide-base dans le milieu, on attribue souvent les impacts sur le processus d'EC à l'anion HCO_3^-.

Lors du traitement par EC de certains métaux tels que le cadmium, le chrome et l'arsenic (Vasudevan et al, 2011a,b,c), il a été montré que les anions HCO_3^- affectent l'efficacité du procédé et réduisent le rendement d'élimination du polluant. Cette observation a été souvent attribuée à la ***passivation des électrodes*** en présence de HCO_3^- sans fournir des explications détaillées basées sur des analyses pour mettre en évidence la nature du film formé et le mécanisme de sa formation. En outre, la présence des ions hydrogénocarbonate associée à l'existence d'autres ions tel que Ca^{2+} peut conduire à la formation de précipités du carbonate augmentant la résistance des électrodes (Pouet et al. 1992) et ainsi altèrent l'efficacité du traitement par EC. Lors de leur étude sur l'élimination des cations métalliques zinc, nickel et cuivre par EC, Ferreira et al. (2013) ont pu montrer que l'efficacité du procédé est meilleure dans le système NaCl-eau naturelle par rapport au système NaCl-eau pure. La différence a été attribuée à la co-précipitation de ces métaux avec le $CaCO_3$ au voisinage de la cathode.

Néanmoins, aucune étude n'a été entreprise pour déterminer l'effet de HCO_3^- sur le processus de déferrisation par EC en absence ou en présence de calcium. Cette investigation mérite d'être réalisée pour évaluer l'efficacité du procédé EC dans la déferrisation des eaux naturelles riches en ces deux ions. Ce chapitre s'intéresse donc à étudier l'élimination du Fe(II) par EC dans des systèmes complexes NaCl-$FeSO_4$-H_2O– système carbonique ou –

système calcocarbonique (CO_2-$CaCO_3$-H_2O) en choisissant des compositions chimiques en fer et hydrogénocarbonate proches de celles des eaux naturelles. L'objectif principal est de comprendre l'impact de la présence des carbonates sur l'efficacité du procédé EC vis-à-vis l'élimination du fer.

II. Démarche expérimentale

Lors de cette étude, la déferrisation a été réalisée au moyen de la même unité EC décrite dans le chapitre précédent.

II.1 Calcul de la conductivité des solutions

Pour toutes les solutions préparées, le calcul de la conductivité a été réalisé au moyen du modèle proposé par McCleskey et al. (2012). L'avantage de ce modèle réside dans le fait qu'il est applicable à une grande variété de types d'eau naturelle dans une gamme de pH de 1 à 10, de température de 0 à 95 °C et de force ionique allant jusqu'à 1 mol L^{-1}. Récemment, l'utilisation de ce modèle a donné des résultats satisfaisants dans une étude sur l'étape de germination du $CaCO_3$ dans différents milieux réactionnels (Hamdy et al, 2015). Ainsi, selon McCleskey et al (2012), la conductivité k est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$k = \sum \lambda_i C_i \qquad \text{(Eq IV-1)}$$

où C_i est la concentration de l'ion i et λ_i est la conductivité ionique calculée comme suit pour des solutions peu concentrées :

$$\lambda = \lambda°(T) - \frac{A(T)I^{1/2}}{1+BI^{1/2}} \qquad \text{(Eq IV-2)}$$

avec λ_0 et A sont fonction de la température T (°C), B est une constante empirique et I la force ionique en (mol/L). Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau IV-2.

Dans les solutions étudiées, tous les ions présents ainsi que les paires d'ions formés tels que $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$ sont considérés dans les calculs de la conductivité. Le calcul de ces paires d'ions basé sur la composition de la solution, la force ionique et leurs constantes de formation est détaillé dans Hamdi (2016).

Tableau IV-1 : Valeurs de λ_0, A et B à 25°C.

Ion	**λ_0 (S cm^2 mol^{-1})**	**A (L/mol)$^{1/2}$**	**B (L/mol)$^{1/2}$**
Ca^{2+}	117,91	210,48	2,8
HCO_3^-	44,14	30,21	0,1
CO_3^{2-}	138,77	257,61	2,3
H^+	349,23	79,54	0,3
OH^-	196,54	44,44	0,01
Na^+	50,50	60,76	1,7
Cl^-	76,80	49,51	1,5
SO_4^{2-}	159,80	361,5	2,6
$NaCO_3^-$	187,73	301,75	2
$NaSO_4^-$	357,11	392,51	0,5

II.2 Préparation des solutions carbonatées

- *Milieux sans calcium*

Les solutions de travail sont préparées par dissolution dans l'eau distillée de quantités variables de $NaHCO_3$, NaCl et de $FeSO_4$ (10 mg Fe/L). La teneur en HCO_3^- varie de 0 à 15 mM dans les solutions N_0 à N_4 (tableau IV-2). En effet, la concentration en ces ions dans les eaux naturelles tunisiennes est généralement comprise entre 2 et 6 mM et peut atteindre dans certaines sources d'eau françaises des teneurs plus élevées. Les concentrations de NaCl ont été calculées de façon à garder une conductivité fixe (k = 2,86 mS/cm) équivalente à la solution N_0 sans carbonates (25 mM NaCl).

Après calcul des concentrations, la solution est préparée comme suit :

On commence par dissoudre NaCl et $NaHCO_3$. Le pH de la solution est ainsi légèrement basique et est égal à environ 8.3. En effet, HCO_3^- provenant de la dissociation de $NaHCO_3$ est un ion amphotère qui peut réagir dans le milieu pour donner soit de l'acide carbonique soit des ions carbonate. Le pH de la solution est ainsi pH = 0,5 (pK_1+pK_2) avec K_1 et K_2 sont les constantes des deux équilibres suivants :

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$ $pK_1 = 6.3$ à 25°C (R IV-1)

$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$ $pK_2 = 10{,}32$ à 25°C (R.IV-2)

Dans l'objectif de garder le fer sous sa forme ionique, à un pH 6 où l'oxydation est très lente. Ce pH est ajusté par barbotage du gaz carbonique CO_2 pur dans la solution avant ajout du sulfate de fer. La concentration totale des ions présents dans le milieu, notamment Cl^-, Na^+, Fe^{2+} et SO_4^{2-} ne va pas être modifiée par le barbotage. Aussi dans la gamme où le pH varie (de 8.3 à 6) la variation de la concentration en HCO_3^- est négligeable. En effet, si on considère la condition de l'électroneutralité de la solution qui est exprimée par la relation suivante :

$$[Na^+] + 2[Fe^{2+}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad \text{(Eq IV-3)}$$

on peut négliger les concentrations en H^+ et OH^- devant celles de Na^+ et HCO_3^-. D'après le diagramme de spéciation des espèces du carbone en fonction du pH (Figure IV-1) déterminé à partir des équations des constantes d'équilibre K_1 et K_2 et de la concentration totale en carbone C_T (Eq IV-4), on montre que la teneur en CO_3^{2-} est très faible et pourrait être aussi négligée devant les ions HCO_3^-.

$$C_T = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3] \quad \text{(Eq IV-4)}$$

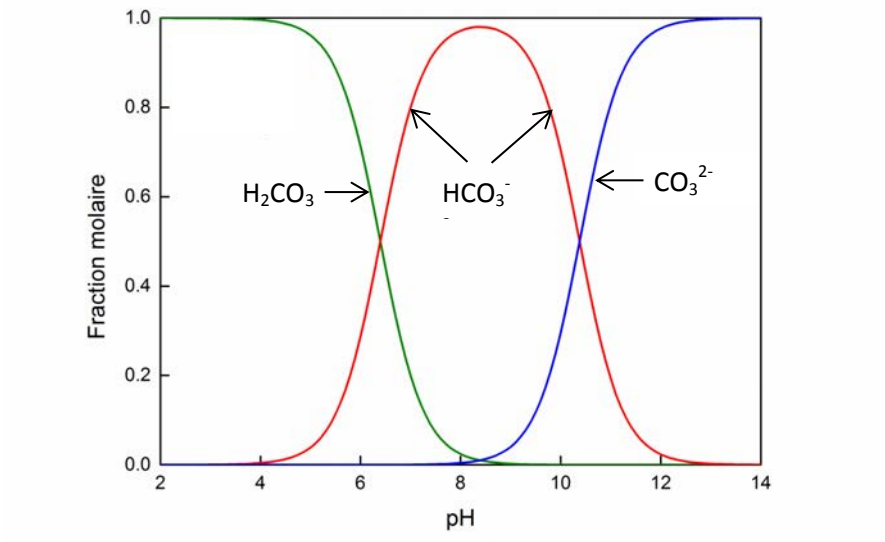


Figure IV-1 : Diagramme de prédominance, en fonction de pH, des différentes formes de carbonate en solution à 25°C.

D'après ce diagramme, le pH augmente si un dégagement du gaz carbonique dissous (H_2CO_3) a lieu. Donc il est impératif de lutter contre son dégazage vers l'atmosphère très pauvre en ce gaz ($P_{CO2}=3.10^{-4}$ atm). Ainsi, si un changement de pH dans le réservoir a lieu, il sera attribué uniquement aux réactions chimiques et électrochimiques qui se produisent dans le procédé

d'EC. Pour le faire, le flexible sortant de la cellule électrochimique doit être plongé dans la solution pour éviter le contact avec l'air atmosphérique. Par précaution, un couvercle doit être mis sur le réservoir sans qu'il soit étanche afin de ne pas empêcher l'échange de l'oxygène nécessaire avec le milieu extérieur pour garder un équilibre $O_{2\ atmosphérique} \rightleftarrows O_{2\ dissous}$. 1 ou 2 minutes après l'ajout du sulfate de fer, l'expérience est déclenchée en démarrant la pompe et en fixant le courant souhaité.

Tableau IV-2 : composition chimique des solutions étudiée en milieu carbonate en absence de calcium

Solution	N_0	N_1	N_2	N_3	N_4
$[Fe^{2+}]$ (mM)	0,18				
NaCl (mM)	25	22,5	20,5	18,5	14,5
$NaHCO_3$ (mM)	0	3	6	8	15
k (mS/cm)	2,86				

Milieu avec calcium

Afin de tester l'effet de la présence de calcium en plus des carbonates, une seule solution a été préparée. Après dissolution de 16 mM de NaCl et 6 mM de $NaHCO_3$, un barbotage de CO_2 est réalisé afin de baisser le pH pour empêcher la précipitation homogène de $CaCO_3$ dans le volume quand on ajoute 3mM de $CaCl_2$ (0,882 g de $CaCl_2$, $6H_2O$). Après dissolution totale du chlorure de calcium, le pH est ajusté à 6 toujours par barbotage de CO_2 avant ajout de 10 mg/L du Fe^{2+} sous forme de $FeSO_4$. La solution ainsi obtenue a la même conductivité comme les solutions préparées pour l'étude de l'effet des carbonates sans calcium soit k = 2,86 mS/cm

III. Déferrisation en milieu carbonaté

III.1. Effet de la concentration de HCO_3^-

L'effet des ions hydrogénocarbonate sur le rendement de déferrisation par EC a été évalué en faisant varier la quantité de HCO_3^- de 0 à 15 mM comme l'indique le tableau IV-2. La densité de courant est fixée à 1,5 mA/cm^2. La figure IV-2 montre que la vitesse et le rendement de déferrisation diminuent avec des quantités croissantes de HCO_3^- .

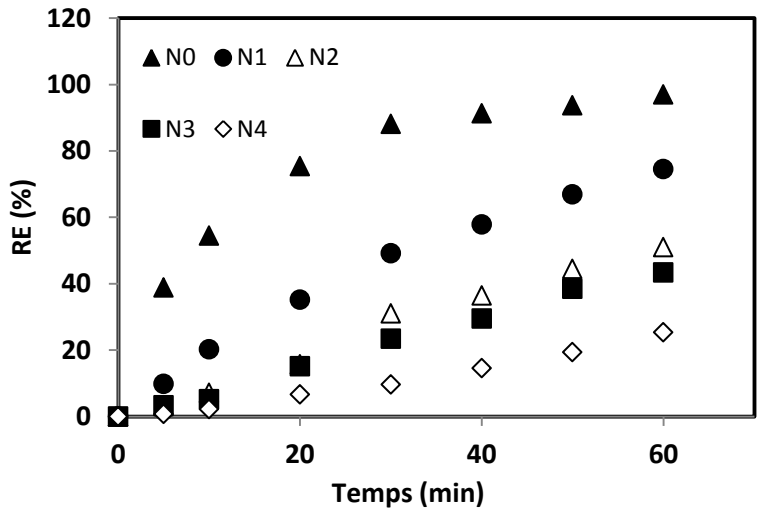


Figure IV-2 : Evolution du rendement d'élimination RE(%) pour différentes concentration des ions hydrogénocarbonates en fonction du temps à 1,5 mA/cm²

Après un temps d'électrolyse de 60 min, le rendement atteint 97% pour une solution exempte d'ions hydrogénocarbonate (N_0) alors qu'il ne dépasse pas 25% pour la solution N_4 contenant 15 mM de HCO_3^-. Bien que observé pour le cas d'autre cations métalliques (Vasudevan et al, 2011a,b,c) et du bore (Dolati et al, 2017), cet effet n'a pas été attendu pour le cas des ions ferreux. En effet, les milieux carbonatés sont favorables à son oxydation puis précipitation de Fe(III) et donc on s'attendait qu'ils accélèrent davantage l'élimination du Fe(II) comme il a été mis en évidence dans le deuxième chapitre. Ces expériences montrent ainsi que l'oxydation, en tant que moyen de réduction du fer dissous dans le milieu réactionnel, reste un mécanisme d'importance secondaire même en présence des carbonates.

L'examen de la variation de pH (Figure IV-3) pendant les essais d'EC montre que le pH des solutions contenant les ions HCO_3^- reste quasiment stable contrairement à la solution sans hydrogénocarbonate. Ce pH qui ne dépasse pas 6,25 en présence de ces ions permet d'expliquer pourquoi l'oxydation reste faible en solution et n'a pas participé à augmenter le rendement de la déferrisation. En effet, les espèces les plus réactives $Fe(OH)_2^\circ$, $Fe(CO_3)_2^{2-}$ et $FeCO_3OH^-$ restent à des concentrations trop faibles dans le milieu comme il a été déjà montré lors des calculs de spéciation (Figure II-2 du chapitre II). Il semble aussi que, même au voisinage des électrodes, la solution n'a pas atteint des pH importants pour que l'oxydation soit appréciable. Par conséquent, suite aux mécanismes mis précédemment en évidence, ***la présence des ions hydrogénocarbonate influence la précipitation de $Fe(OH)_{2(s)}$.***

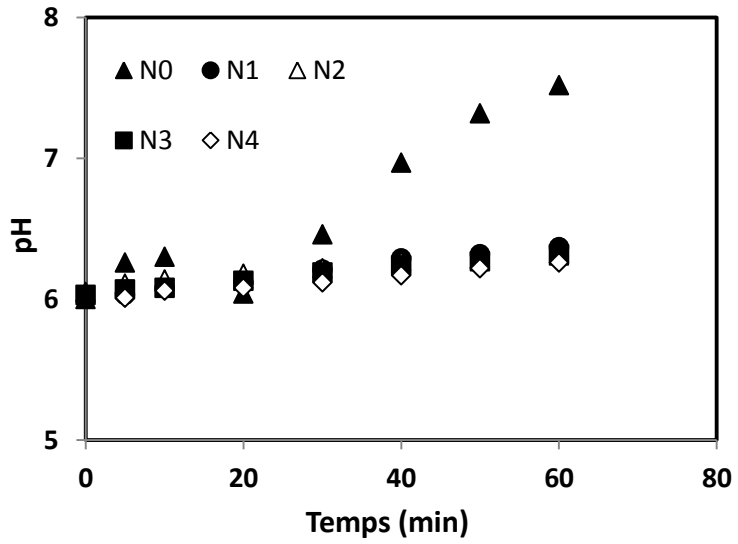


Figure IV-3 : Evolution du pH de la solution à i = 1,5 mA/cm^2 pour différentes concentration des ions hydrogénocarbonate en fonction du temps

A partir de l'équation de la réaction $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2s}$, la précipitation de ce solide est influencée par les activités de OH^- et donc le pH du milieu et de la concentration en ions fer(II) libres. De ce fait, les carbonates peuvent affecter la précipitation à travers ces deux paramètres.

III.1.1. Effet des bicarbonates sur le pH interfacial

Selon le diagramme de spéciation de la figure IV-1, la teneur du gaz carbonique dissous H_2CO_3 dans le milieu réactionnel à pH 6 est plus importante que celle des bicarbonates. D'autre part, de par les valeurs des constantes d'équilibre K_1 et K_2, les ions OH^- générés à la cathode vont avoir une affinité plus importante pour réagir avec l'acide carbonique aqueux qu'avec les ions HCO_3^-. Les réactions qui pourront avoir lieu, en plus des réactions habituellement produites, dans la cellule électrochimique seront donc :

$$OH^- + H_2CO_3 \rightarrow H_2O + HCO_3^- \qquad \text{(R.IV-3)}$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-} \qquad \text{(R.IV-4)}$$

La réduction de la quantité des OH^- dans le milieu selon ces deux réactions baisse le pH local et limite la précipitation de $Fe(OH)_2$ qui gouverne le processus d'élimination du Fe(II). Selon la figure IV-2, le rendement diminue quand la teneur en $NaHCO_3$ augmente. Ceci pourrait être expliqué par la baisse plus sensible du pH local au voisinage de la cathode où les réactions des hydroxydes avec les différentes espèces se produisent. En effet, les teneurs à la fois de H_2CO_3 et de HCO_3^- qui réagissent avec OH^- augmentent (Tlili et al. 2003). Selon

l'équation ci-dessous pour garder le même pH 6, si la quantité de HCO_3^- augmente, le milieu demande plus de gaz carbonique :

$$pH = pK_1 + \log\left(\frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)}\right) \qquad \text{(Eq IV-5)}$$

A une densité de courant fixée à 1,5 mA/cm^2, la figure IV-4 montre le profil de concentration des ions OH^- illustré par la valeur du pH en fonction de la distance par rapport à la surface de la cathode (annexe III). La couche diffusionnelle dans laquelle existe le gradient en OH^- a une épaisseur de l'ordre de 100 µm. Le pH maximal est de 11,4 atteint à la surface de la cathode. En présence des carbonates et des ions métalliques, ce gradient de pH est vraisemblablement moins important. En effet, les ions OH^- au voisinage de l'électrode vont agir sur les équilibres chimiques qui se déroulent dans la couche de réduction (RVI-3,4). Ainsi, la baisse du pH rend le milieu thermodynamiquement dans un état de saturation de moins en moins important par rapport à $Fe(OH)_{2(s)}$ ainsi sa vitesse de formation se trouve réduite. Des calculs de sursaturation en fonction du pH seront présentés dans ce qui suit.

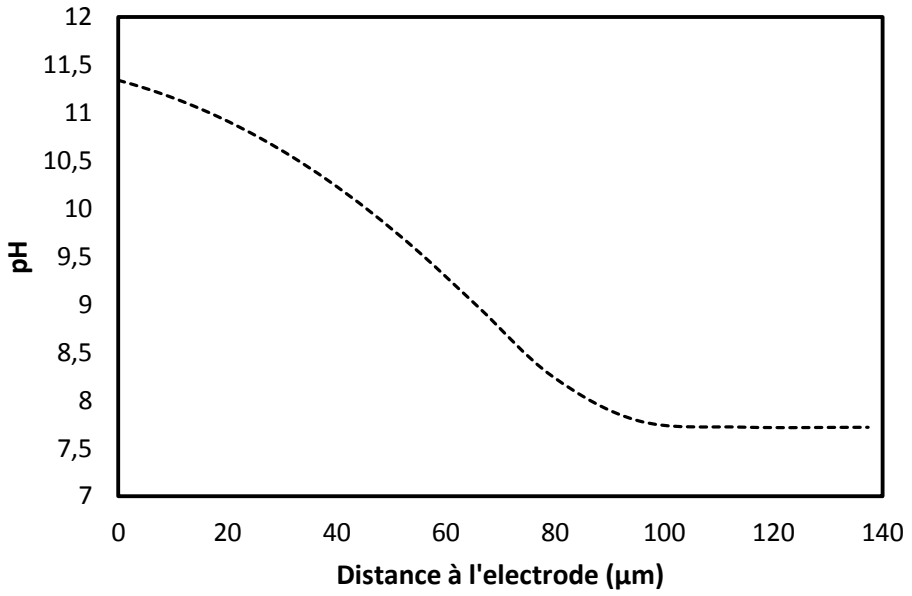


Figure IV-4: profil du pH local dans la cellule électrochimique d'une eau pure par convection à i = 1,5 mA/cm²

III.1.2. Effet des bicarbonates sur la teneur en fer(II) libre

La précipitation de l'hydroxyde de fer (II) ne pourra avoir lieu que lorsque le produit des activités ioniques des ions fer libres et hydroxydes dépasse le produit de solubilité :

$(Fe^{2+})_{libre}.(OH^-)^2 = \Omega.K_{sp}$

avec Ω et K_{sp} sont respectivement les coefficients de sursaturation et la constante de solubilité de $Fe(OH)_{2s}$.

En utilisant le modèle de Davies (chapitre II), les calculs de spéciation effectués (pour toutes les solutions de travail N0 à N4 montrent qu'à pH fixe l'ajout de quantités croissantes de HCO_3^- réduit la teneur en fer(II) libre dans le milieu réactionnel (Figure IV-5). Cette baisse qui est due à la formation des complexes Fe^{2+}-carbonates est d'autant plus importante que le pH est élevé.

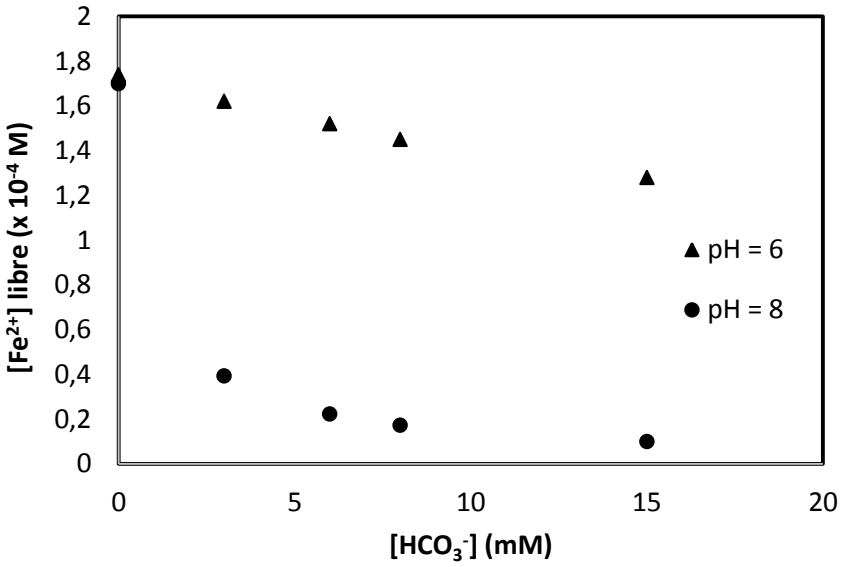


Figure IV-5 : Evolution du fer libre en fonction de la teneur en HCO_3^- à pH 6 et 8

La réduction de la teneur en ions ferreux libres affecte l'état thermodynamique du système ce qui se traduit sur les courbes de la figure IV-6 par une baisse du coefficient de sursaturation quand la concentration en bicarbonate augmente.

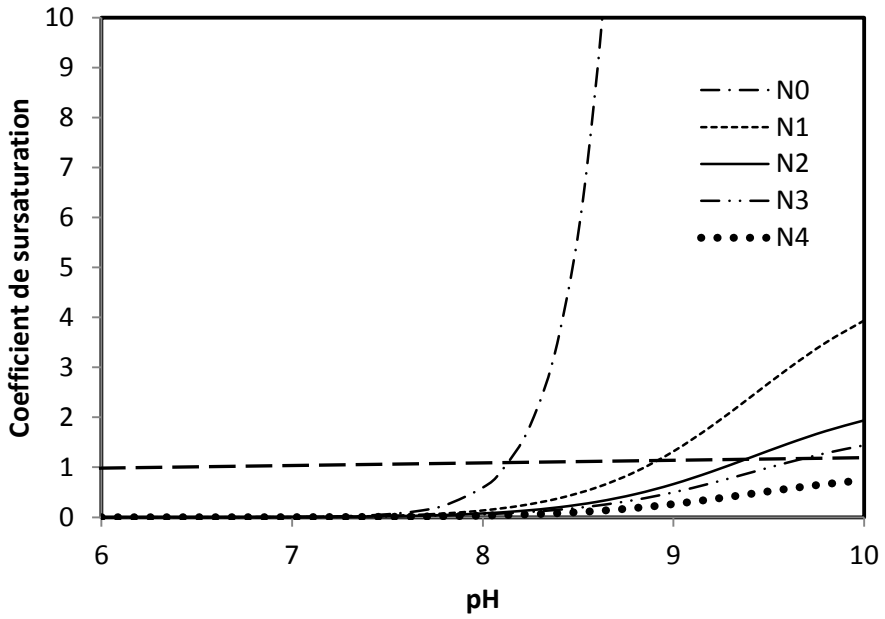


Figure IV-6 : Evolution du coefficient de sursaturation en fonction du pH pour les différentes solutions N

Dès des faibles teneurs en HCO_3^-, l'état de saturation du système se trouve nettement affecté. En absence de cet ion (solution N0), l'état de saturation ($\Omega = 1$) est atteint vers un pH de 8.2. Ce pH est largement dépassé au voisinage de la cathode où il est estimé à 11.4 (Figure IV-4) et l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique est très important ; le coefficient de sursaturation calculé si on considère que la concentration de tous les ions présents est la même au voisinage de l'électrode que celle au sein de la solution est $\Omega=1.3 \times 10^4$. Cet état de saturation favorise une précipitation rapide de $Fe(OH)_{2s}$ dans le film d'eau sur la cathode.

Avec seulement 3mM de HCO_3- (N1), un pH de 8.9 doit être dépassé pour que le système soit saturé. Ce pH est supérieur à 10 pour 15 mM de bicarbonate (N4). Or, ces pH seront difficilement atteints suite aux réactions RVI-3 et RVI-4.

Il pourrait donc être conclu que la présence des carbonates réduit la saturation du milieu vis-à-vis la précipitation du $Fe(OH)_{2s}$ à la fois par la diminution du pH interfacial cathode/solution et la réduction de l'activité des ions ferreux libres par formation de complexes fer(II)-carbonates. Si comme il a été déjà montré qu'en absence de carbonates l'élimination du fer par EC est régie majoritairement par la précipitation de l'hydroxyde ferreux et en partie par l'adsorption sur les flocs de $Al(OH)_3$, en présence des carbonates le rôle de la précipitation dans l'élimination du fer est réduit et ce d'autant plus que la concentration en hydrogénocarbonates augmente. Vers les fortes teneurs en HCO_3^-, le peu du fer éliminé est dû à son adsorption sur les flocs.

Néanmoins, d'autres études qui s'intéressent à l'élimination de certains polluants autres que le fer ont attribué la réduction de l'efficacité de l'élimination en milieu carbonate à la passivation de l'anode réduisant la dissolution de l'aluminium et donc la formation des flocs de $Al(OH)_3$. Ceci a été également le cas de cette étude. En effet, une couche d'un précipité solide est observée à l'œil nu sur la surface de l'anode.

Afin de savoir si cette couche influençait la dissolution de l'anode comme l'avancent certains chercheurs, une étude quantitative menée pour la première fois sur la dissolution de l'aluminium a été effectuée. Une analyse de Al^{3+} total dissous pour les différentes solutions de travail a été réalisée. Les résultats obtenus sont donnés par les courbes de la figure IV-7.

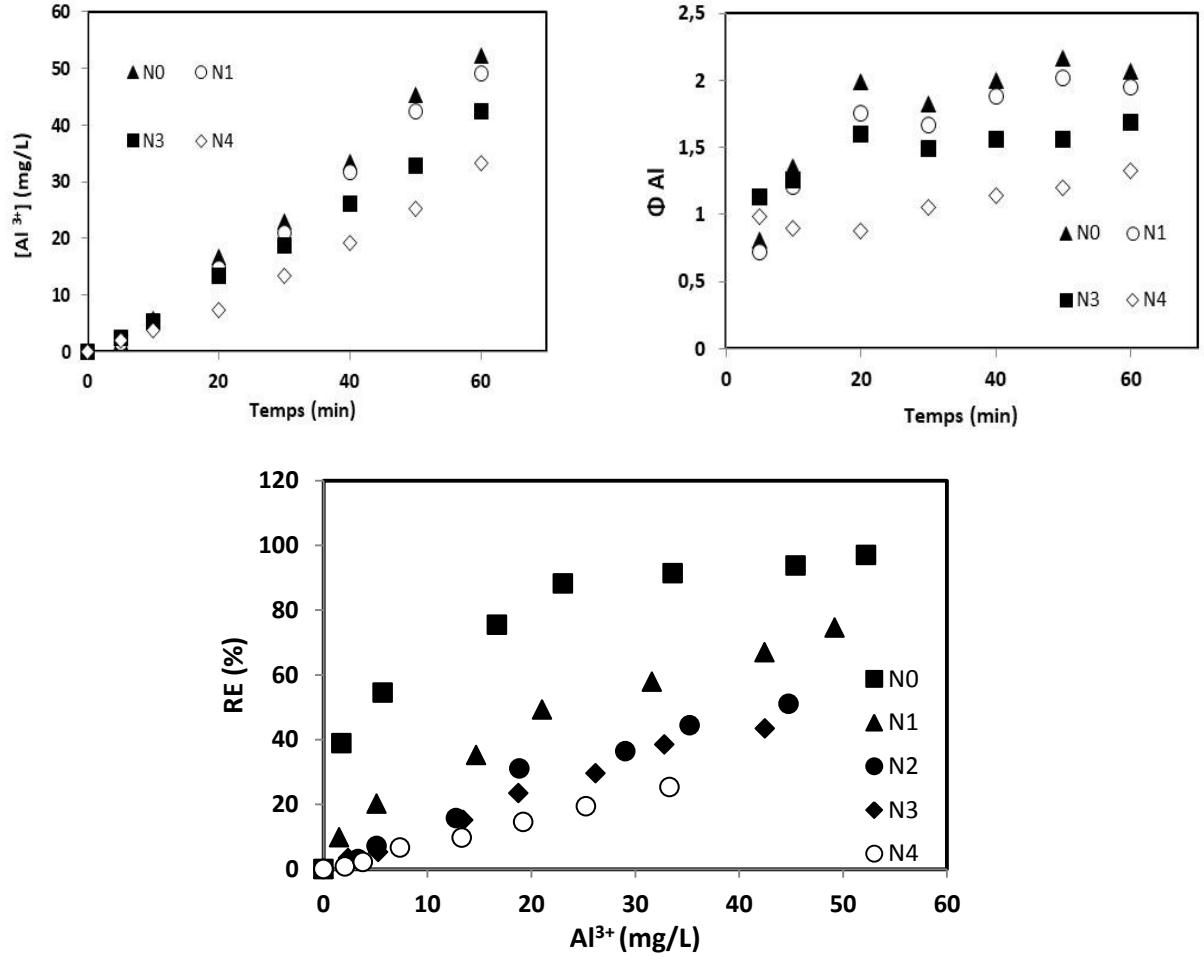


Figure IV-7 : Evolution de a) la quantité de Al^{3+} dissous b) Φ Al c) RE(%) vs temps [Al^{3+}]

L'examen de la figure IV-4a montre que la quantité d'aluminium dissous diminue en présence d'ions HCO_3^-. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en HCO_3^- augmente. Après 60 min d'électrocoagulation, la concentration de l'ion aluminium passe de 50 à 30 mg/L dans les solutions N_0 exempte de bicarbonate et N_4 contenant 15 mM, respectivement. Ceci s'explique par la réduction de la surface active de l'anode par la

formation de la couche observée du précipité ; le dépôt formant cette couche est probablement moins conducteur. Bien qu'elle paraisse uniforme (Figure IV-13), cette couche est certainement poreuse. Néanmoins, il parait qu'elle est de plus en plus compacte (surface active plus réduite) quand la teneur en HCO_3^- augmente. En effet, la teneur de Al^{3+} diminue en augmentant la concentration des ions hydrogénocarbonate.

Le calcul du rendement faradique pour les différentes solutions étudiées confirme la formation du film passivant ; ce rendement est d'autant plus faible que la quantité des ions hydrogénocarbonates est importante. La formation de ce film se traduit par une augmentation légère de la tension de la cellule dès les premières minutes des essais pour les solutions N3 et N4 contenant les plus importantes teneurs en HCO_3^- (IV-7). La chute de la tension à t = 40 min et à t = 20 min pour les solutions N3 et N4 respectivement puis son augmentation de nouveau peut être expliquée par le détachement de certaines parties du film formé. L'analyse de la nature de cette couche blanche observée sur l'anode, par différentes méthodes, sera présentée ultérieurement.

De point de vue énergétique, ce film passivant n'a pas modifié la demande en énergie pour les solutions N0, N1 et N2 (0,14 kWh/m^3) pour lesquelles le rendement de déferrisation diminue avec des quantités croissantes en HCO_3^-. Ceci montre que le procédé devient moins efficace pour les solutions N1 et N2 malgré l'énergie dépensée. Pour des quantités supérieures en HCO_3^- (solutions N3 et N4), le rendement de déferrisation continue à diminuer avec une augmentation de l'énergie consommée. Ceci est dû à l'augmentation de la tension de la cellule (Figure IV-8a) qui résulte de la formation du film passif prenant de l'importance avec des teneurs élevées en ions HCO_3^-. Il apparaît alors qu'en milieu carbonaté les dépenses énergétiques augmentent sans contribuer à l'amélioration du rendement de réacteur.

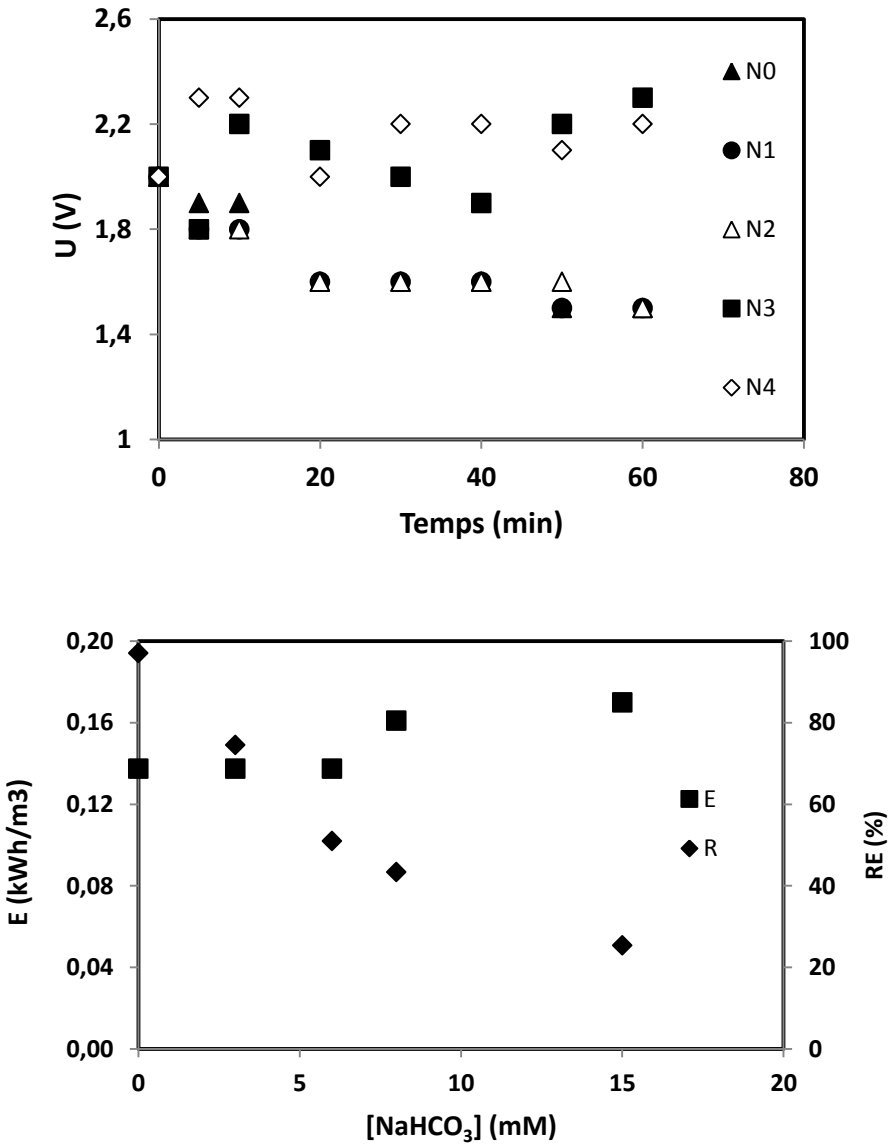


Figure IV-8 : Evolution de a) la tension de la cellule et b) l'énergie consommée en fonction du temps pour la série des solutions N à i = 1,5 mA/cm²

Cette analyse quantitative de Al^{3+} en fonction de la teneur en hydrogénocarbonate montre aussi et de manière bien claire que la formation des flocs n'a pas un effet significatif sur la déferrisation. En effet, La figure IV-4a montre également que la différence en aluminium dissous entre la solution N0 et N1 est quasiment négligeable bien que le rendement de déferrisation de la solution N0 soit plus important que le rendement de la solution N1 (Figure IV-2). De plus, la variation de la tension de la cellule U est quasiment la même pour ces deux essais (Figure IV-8a).

En outre, la figure IV-7c montre que, pour la même teneur en Al^{3+}, donc $Al(OH)_3$, le rendement diminue avec l'augmentation du taux des ions hydrogénocarbonate. A titre

d'exemple, pour $[Al^{3+}]$ = 20 mg/L le rendement est de 75, 31% et 14% pour des teneurs en HCO_3^- correspondant à 0, 6 et 15 mM, respectivement. Ainsi, il apparaît que l'élimination de Fe(II) n'est pas limitée à l'équilibre d'adsorption par les flocs d'aluminium. Ceci peut être aussi confirmé par la figure IV-9 qui montre des rapports Fe(II) éliminé/Al dissous plus importants dans les cas des solutions N0 et N1 contenant les quantités plus faibles en ions hydrogénocarbonates. Cependant, les rapports relatifs aux solutions N2, N3, N4 demeurant quasi stables durant l'essai vue la réduction à la fois du Fe(II) et Al(III) dissous, correspondent à des valeurs relativement faibles et comprises entre 0,05 et 0,1 mg/mg.

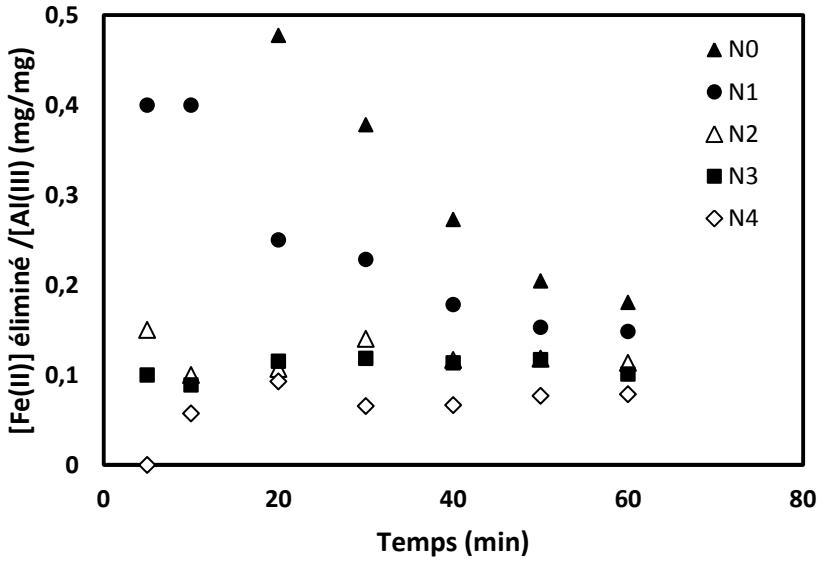


Figure IV-9 : Evolution du rapport Fe(II) éliminé/ Al(III) dissous pour les différentes solutions N

III.2 Effet de la densité de courant

Afin d'examiner l'effet de la densité de courant sur le processus d'élimination de Fe(II) en présence des ions hydrogénocarbonate, trois essais ont été effectués à différentes densités de courant (0,5 - 1,5 - 2,5 mA/cm^2) en conservant la même quantité d'hydrogénocarbonate (6 mM) et la composition chimique de la solution N2. Le comportement des solutions N0 (sans hydrogénocarbonate) et N2 a été comparé.

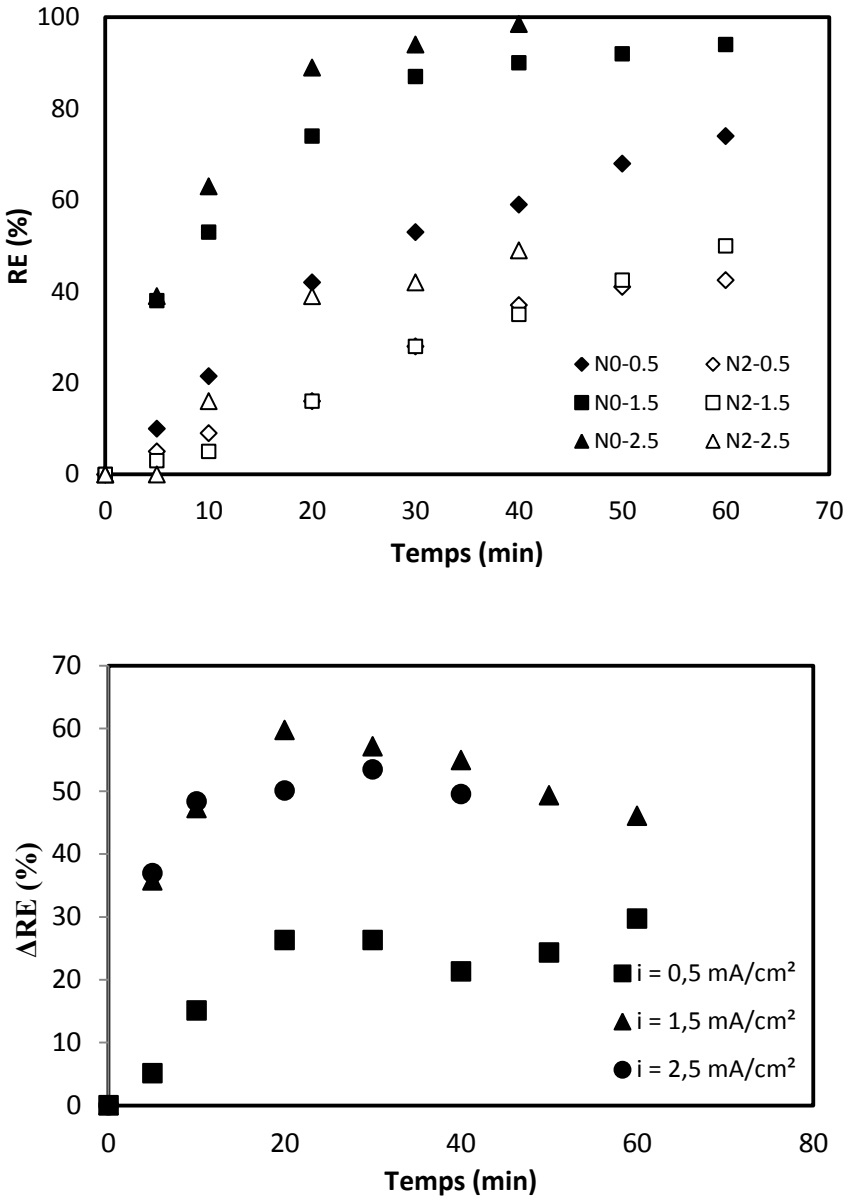


Figure IV-10 : Evolution de a) rendement de déferrisation pour N0 et N2, b) ΔRE(N0-N2) à différentes densités de courant (0,5 - 1,5 - 2,5 mA/cm²)

Comme prévu, un traitement plus rapide est obtenu avec une densité de courant élevée en raison de la génération importante des ions OH^- et Al^{3+} aboutissant à la précipitation de $Fe(OH)_2$ et l'adsorption des ions Fe(II) sur les flocs respectivement. La figure reportée en annexe montre que le pH dans le film d'eau adjacent l'électrode augmente avec la densité de courant. Ainsi, le milieu est d'autant plus saturé en $Fe(OH)_2$ que le courant augmente.

En comparant les rendements pour les solutions avec et sans carbonates (N0 et N2) et comme il a été obtenu dans la section précédente pour i = 1,5 mA/cm², le rendement d'élimination se trouve réduit en présence des ions hydrogénocarbonate avec les densités de courant 0,5 et 2,5 mA/cm² aussi. La figure IV-10 montre que l'écart (N0-N2) relatif à i = 1,5 et 2,5 mA/cm² est

plus important que l'écart enregistré pour i =0,5 mA/cm^2. Cet écart augmente dans les 20 premières minutes avant qu'il devienne quasi constant. Il est de l'ordre de 50% pour le cas des courants élevés et seulement 25% à i =0,5 mA/cm^2. Cette différence pourrait être expliquée par la réduction des teneurs en Fe(II) libre devenant plus prononcée à des pH élevés et donc des fortes densités de courant en présence des ions hydrogénocarbonate.

En comparant la quantité du fer éliminée par rapport à la quantité d'aluminium générée pour les solutions N0 et N2 et à différentes densités de courant, les résultats montrent que les rapports Fe(II)/Al(III) sont d'autant plus faibles que la densité de courant augmente, en particulier pour la solution N0. Ceci peut être attribué au fait que la quantité d'aluminium devient importante par rapport à celle du fer dans le milieu. Pour les solutions N2 à différentes densités de courant, le rapport Fe(II)/Al(III) est quasi stable au cours du temps pour i = 1,5 et 2,5 mA/cm².

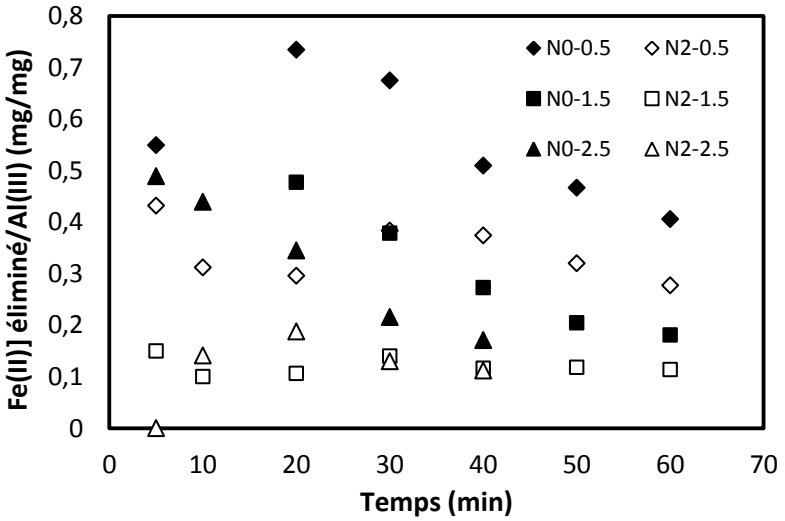


Figure IV-11 : Evolution du rapport Fe(II) éliminé/Al(III) en fonction du temps pour différentes densités de courant

De point de vue dissolution d'aluminium, le rendement faradique devient moins important dans un milieu riche en HCO_3^- (N2) par rapport à un milieu sans HCO_3^- (N0) et ce quelle que soit la densité de courant appliquée (Figure IV-12). Ce résultat a été déjà attribué dans la section précédente au rôle inhibiteur des ions hydrogénocarbonate sur la production des Al^{3+} et OH- suite à la formation des films anodique et cathodique.

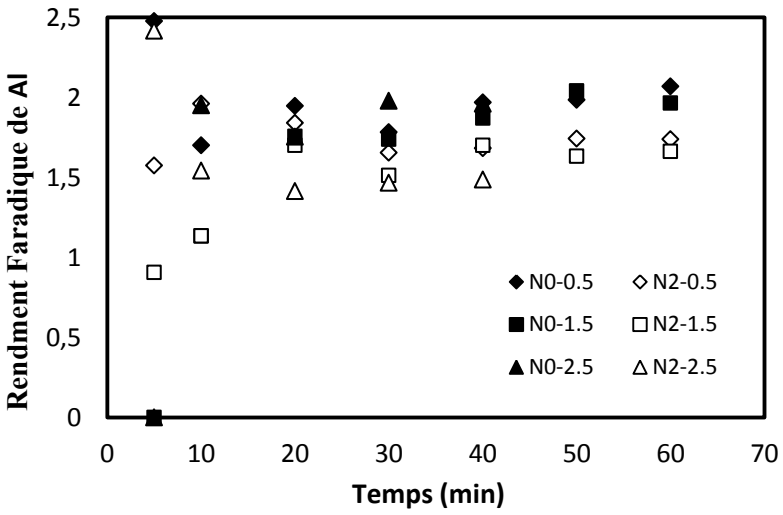
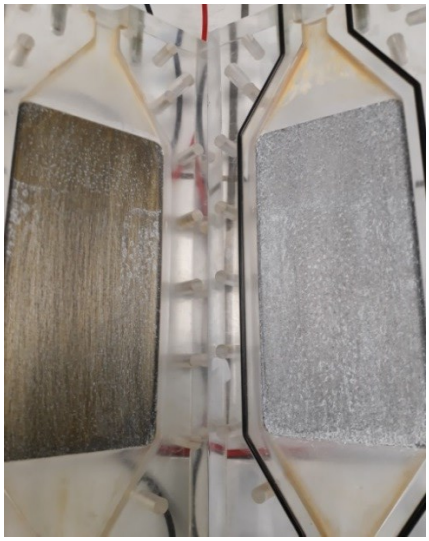


Figure IV- 12: Variation du rendement faradique des solutions N0 et N2 à différentes densités de courant (0,5 - 1,5 - 2,5 mA/cm²)

III.3. Caractérisation physico-chimique des précipités formés

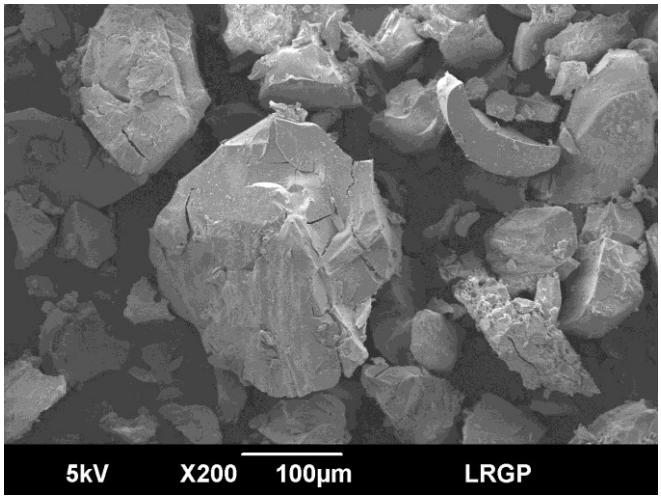
Comme il a été déjà mentionné, à la fin de l'expérience la cathode présente une coloration jaunâtre de la surface avec des traces d'une couche blanche plus mince que celle obtenue sur l'anode (Figure IV-13). Il est à noter que ces deux dépôts sont absents lors d'un traitement sans hydrogénocarbonate avec les différentes densités de courant appliquées (section précédente).



Cathode Anode

Figure IV- 13: Aspect des électrodes après traitement d'une solution contenant des ions hydrogénocarbonate

Ces dépôts ont été retirés de l'électrode par grattage et analysés par la suite avec différentes techniques afin d'identifier leurs natures. La figure IV-14 représente des photos MEB du précipité formé sur l'anode.



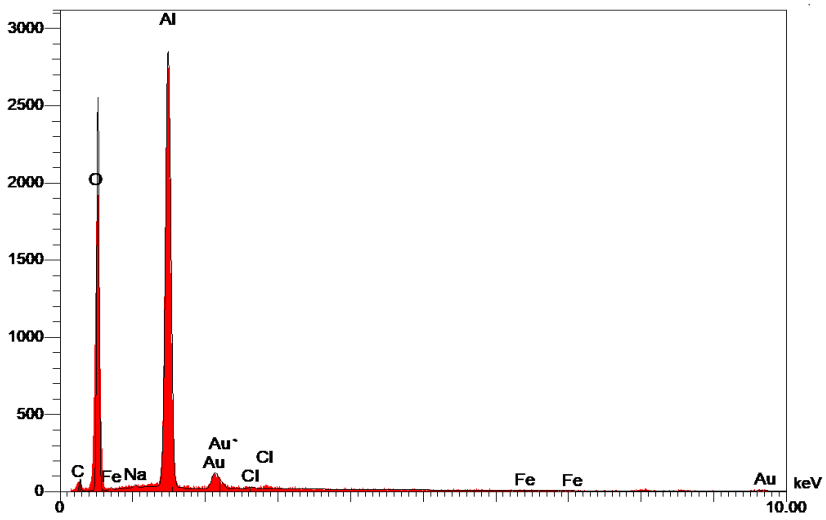


Figure IV-14 : Analyse MEB-EDX du précipité anodique

Cette figure révèle une morphologie indéfinie des précipités formés sur les électrodes. L'analyse par EDX montre l'existence de deux pics importants de Al et O correspondant à des pourcentages atomiques de 46,24% et 27%, ce qui laisse suggérer que ces dépôts correspondent à un oxyde ou hydroxyde d'aluminium. L'importance de la quantité d'Al par rapport à celle d'oxygène est attribuée au signal d'aluminium métallique. Afin de le mettre en évidence, une analyse par DRX a été effectuée.

Les diffractogrammes de rayons X (figure IV-15), obtenus par le logiciel HighScore, des deux précipités formés aux électrodes révèlent une faible cristallinité qui montre la présence d'une forme amorphe avec l'existence de plusieurs pics correspondant à la gibbsite, de formule

$Al(OH)_3$ aux positions 2 Theta 38,29° ; 44,48° ; 56,06° ; 64,80° ; 78,17° pour le dépôt anodique et aux positions 29,25° ; 38,13 ; 41,68 ; 44,13 : 55,99 pour le dépôt cathodique.

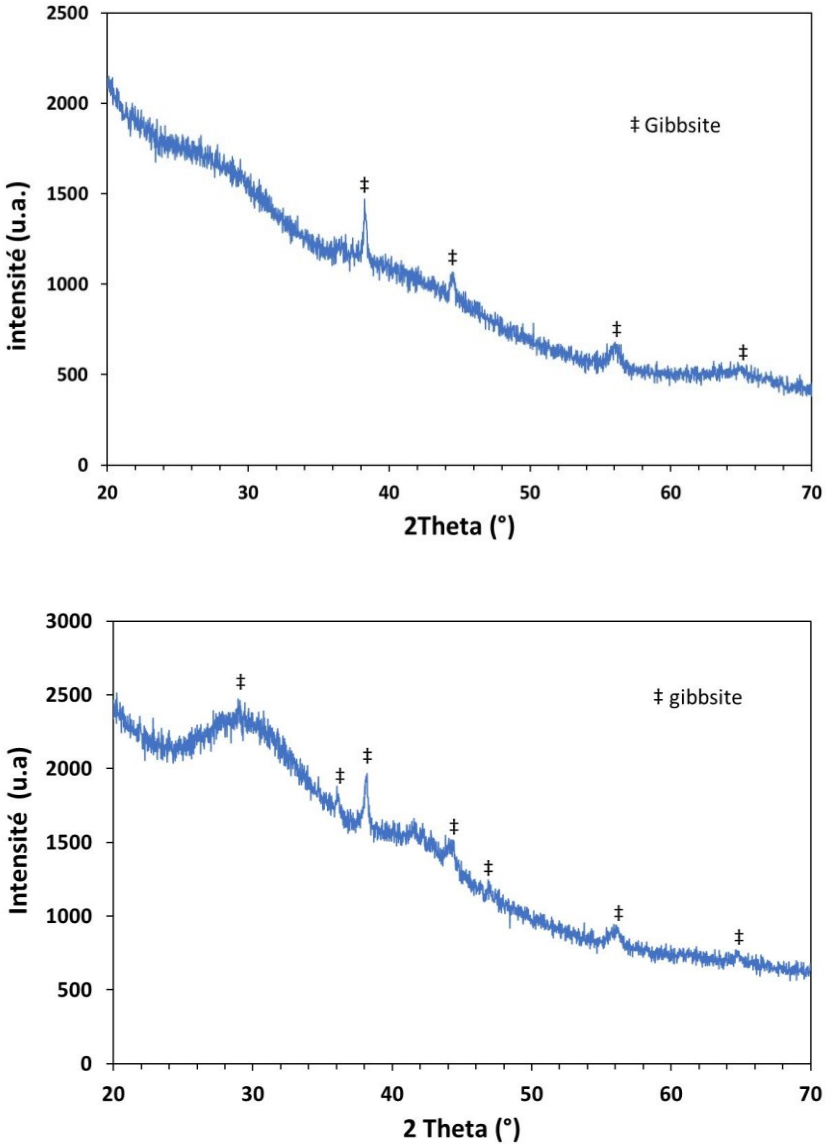


Figure IV-15: Diffractogramme des rayons X du précipité formé a) sur l'anode b) sur la cathode en présence des ions hydrogénocarbonates

Par ailleurs, la question qui se pose concerne le lien entre la formation de cette couche que ce soit sur l'anode ou la cathode et la présence des ions hydrogénocarbonate. La revue bibliographique à ce propos ne nous a pas apporté aucun élément de réponse. Ainsi, notre suggestion pour expliquer la formation de cette couche dans les conditions de cette étude est que la baisse du pH local au voisinage des deux électrodes suite aux deux réactions précédemment mentionnées (R IV-3 et R IV-4) rend le milieu favorable à la précipitation de la gibbsite à pH de l'ordre de 7.

A la cathode, dans les conditions où les ions HCO_3^- sont absents, le pH au voisinage de l'électrode est très élevé et peut atteindre même des valeurs de 10 ou plus en absence de Al et Fe dans le liquide (annexe III). La réaction de corrosion se produit ainsi selon (R I-3) du chapitre III ($2Al + 6H_2O + 2OH^- \rightarrow 2\ Al(OH)_4^- + 3H_2$) et va générer les ions $Al(OH)_4^-$ qui dans la solution du réservoir où le pH est plus acide se transforme en $Al(OH)_3$ selon :

$$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O \qquad \text{(R IV-5)}$$

En présence des carbonates, le pH local baisse d'une part et les ions HCO_3^- peuvent aussi réagir avec les anions $Al(OH)_4^-$ d'autre part pour que la sursaturation par rapport à l'hydroxyde d'aluminium soit atteinte et sa précipitation devient possible selon les réactions RI.3, R.IV-6 et RIV-7.

$$Al(OH)_4^- + HCO_3^- \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O + CO_3^{2-} \qquad \text{(R.IV-6)}$$

$$Al(OH)_4^- + H_2CO_3 \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O + HCO_3^- \qquad \text{(R.IV-7)}$$

Ceci explique leur formation sur l'électrode.

A l'anode, la libération de quantités importantes de Al^{3+} avec les OH^- transférés de la cathode va donner lieu à des complexes solubles d'hydroxyde d'aluminium. Ces complexes se réarrangent dans la solution qui est le milieu favorable pour donner des flocs stables en absence des carbonates. La présence des carbonates qui réduisent le pH local rend possible le réarrangement de ces complexes qui se transforment en flocs d'$Al(OH)_3$ sur l'anode. Ceci pourrait expliquer la présence de la gibbsite sur cette électrode.

En plus de la concentration de HCO_3^-, l'importance de ce dépôt peut être aussi affectée par le temps d'électrolyse. D'un côté, des traitements successifs peuvent influencer l'efficacité du procédé. D'un autre côté, dans une installation d'électrocoagulation implantée sur un site de traitement des eaux, on ne peut envisager le démontage et le nettoyage des plaques d'aluminium. De ce fait, la partie suivante qui s'intéresse à comparer l'efficacité du procédé entre deux milieux riche et exempt du calcium, sera effectuée en faisant des manipulations successives avec des solutions fraîches sans ouverture de la cellule électrochimique et nettoyage des électrodes.

IV. Effet de la présence du calcium

La présence de l'ion hydrogénocarbonate dans les eaux naturelles est souvent associée à l'existence des ions calcium. Afin de mettre en évidence l'effet de l'ion Ca^{2+} et de séparer les différents phénomènes susceptibles d'intervenir sur la performance du procédé, des essaies de déferrisation par EC ont été réalisé dans des milieux carbonatés en absence et présence de cet ion. La comparaison des résultats permettra d'estimer et de cerner le rôle du calcium.

Dans le tableau IV-3 ci-dessous, nous rappelons la composition de ces solutions préparées selon le protocole déjà détaillé au début de ce chapitre. Etant donné que la teneur en HCO_3^- influence considérablement le rendement du système d'EC, lors des expériences de cette étude cette teneur est gardée fixe (6 mM) dans les solutions utilisées.

Tableau IV-3 : composition chimique des solutions N2 et CA

	NaCl (mM)	$NaHCO_3$ (mM)	$CaCl_2$ (mM)	$FeSO_4$ (mM)	*k (mS/cm)*
Solution sans calcium (N2)	20,5	6	0	0,18	2,86
Solution avec calcium (CA)	16	6	3	0,18	2,86

La densité de courant et le temps d'électrolyse ont été fixées respectivement à 1,5 mA/cm^2 et 90 min pour tous les essais de cette étude.

IV.1. Effet sur le rendement

La figure IV-16 qui présente l'évolution temporelle du rendement de la déferrisation en présence (solution CA) et absence (solution N2) du calcium montre que le procédé est plus performant en absence de cet ion. En effet, le rendement se trouve diminué quel que soit le temps d'électrolyse à environ 22±2% dans la solution CA. A titre d'exemple à 60 et 90 min le rendement qui atteint respectivement 54% et 75% en absence du calcium est réduit à 42 et 57% en sa présence.

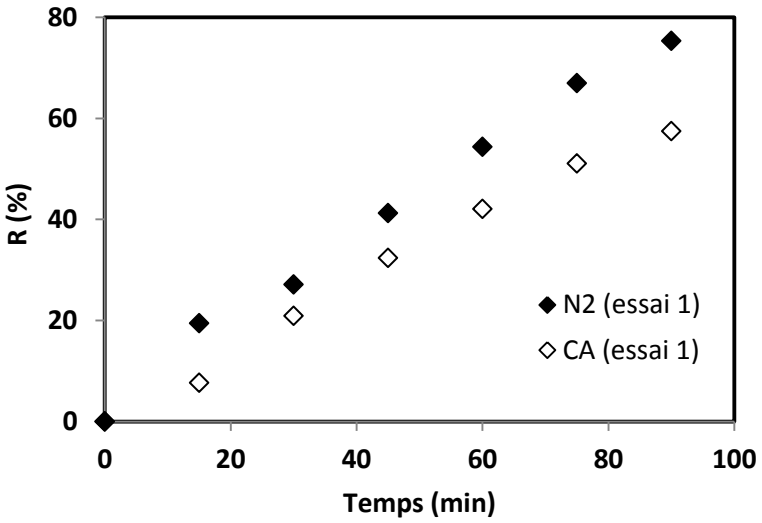


Figure IV-16 : comparaison des RE(%) des solutions N2 et CA pour le premier essai

De point de vue réactions chimiques et électrochimiques dans le système d'EC, une seule réaction supplémentaire pourrait avoir lieu en présence du calcium ; il s'agit de la précipitation du $CaCO_3$, sel faiblement soluble (K_{sp} = $3.09.10^{-9}$ à 30°C (Plummer et Busemberg, 1982), à la cathode (Tlili et al, 2003) selon:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Dans l'étude de l'effet des carbonates, la chute du rendement est attribuée principalement à la baisse du pH local soit par les réactions acido-basiques des carbonates soit par réduction des hydroxydes d'Al(III) formés suite à la formation d'un film de passivation sur l'anode ; ce film a été légèrement observé aussi sur la cathode. La baisse plus prononcé du rendement en présence du calcium pourrait être attribuée donc à la fois à la réaction avec les hydroxydes selon la réaction ci-dessus soit à la réduction de la surface de la cathode par la formation d'un film adhérant et compact de $CaCO_3$ et donc à la génération des OH^-. En effet, on estime que le précipité formé à l'anode est le même vu que la teneur en ion hydrogénocarbonate est la même. Une caractérisation des précipités sera ultérieurement présentée.

Le résultat de l'analyse de l'Al^{3+} total présenté par la figure IV-17 est d'une certaine manière inattendu. En effet, la teneur en aluminium dissous est légèrement plus important quand on traite la solution avec calcium (CA) dans le système d'EC malgré la couche de calcaire sur la cathode. A ce stade de l'étude, il est difficile d'apporter une interprétation logique ; des expériences supplémentaires devront être réalisées pour préciser ce point.

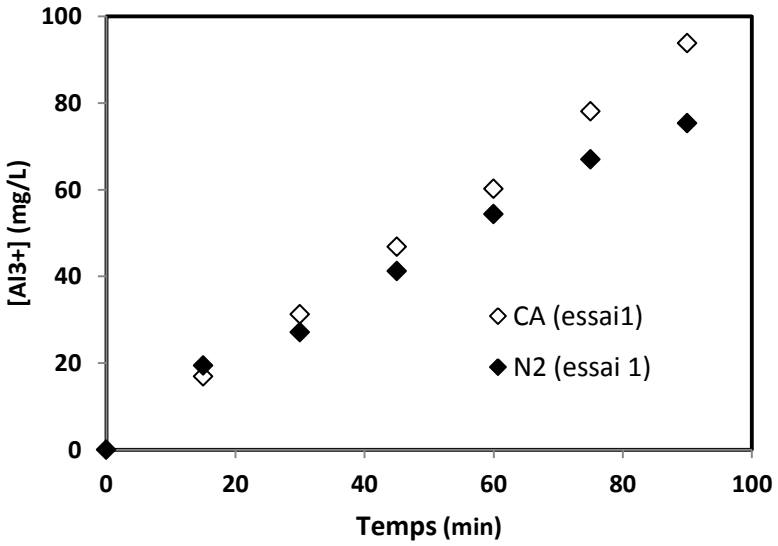


Figure IV- 17 : Evolution de la concentration en Al^{3+} dissous pour les solutions N2 et CA (1^{er} essai) en fonction du temps

Dans l'étude sur l'effet des carbonates, nous avons montré que la performance du système est davantage altérée si la dose des ions hydrogénocarbonate augmente. Dans ce qui suit, le comportement du système d'EC vis-à-vis la déferrisation est étudié avec la même solution contenant 6 mM de HCO_3^- (avec ou sans Ca^{2+}) en faisant plusieurs essais sans nettoyage des électrodes. Après chaque 90 min d'expérience (essai 1), le circuit est vidé et puis rempli par une nouvelle solution (essai 2), et ainsi de suite. Le nombre d'essais successifs a été fixé à 4.

Dans le cas d'une solution sans calcium (N2), la figure (IV-18) montre que les rendements d'élimination de Fe (II) pour les 4 expériences sont similaires. La dissolution d'aluminium est aussi la même pour tous les essais. Ce résultat montre que les dépôts sur les électrodes n'ont pas affecté leurs surfaces actives du moins pour ce qui est de la dissolution d'aluminium. Ces dépôts, doivent être soit poreux soit d'une épaisseur plus importante.

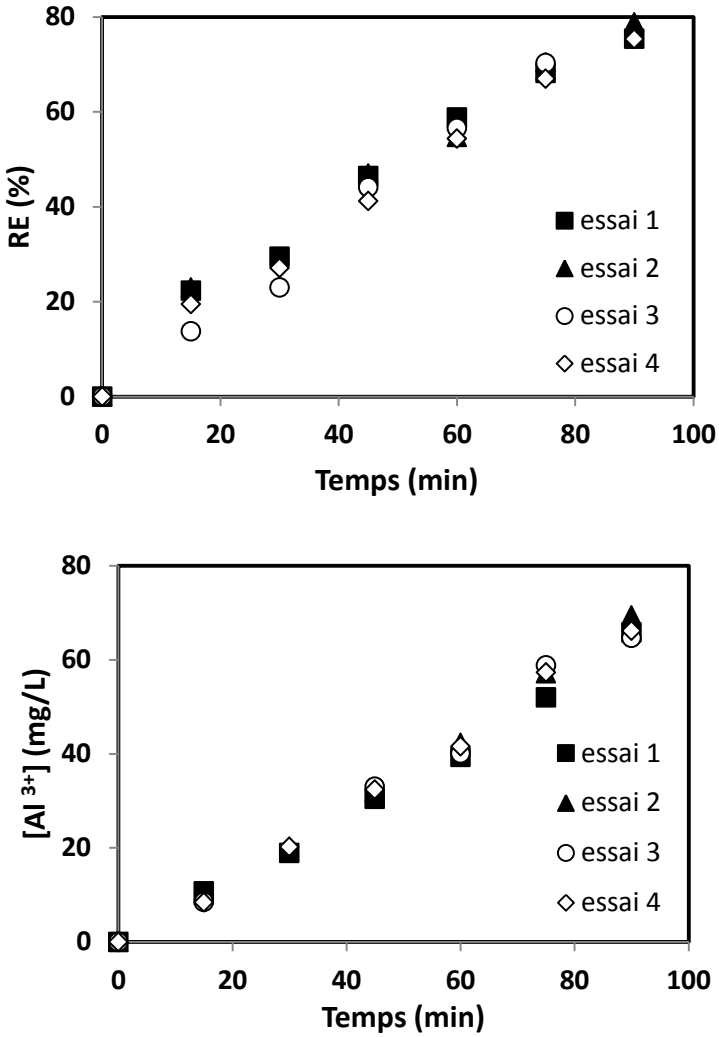


Figure IV-18: Evolution du RE(%) et de la quantité de Al dissous en fonction du temps pour la solution à i = 1,5 mA/cm²

Dans le cas où les solutions traitées renferment du calcium, les résultats révèlent une amélioration du rendement d'élimination du Fe(II) d'un essai à un autre à partir de t = 30 min bien que la quantité d'aluminium dissous reste quasiment inchangée (Figure IV-19).

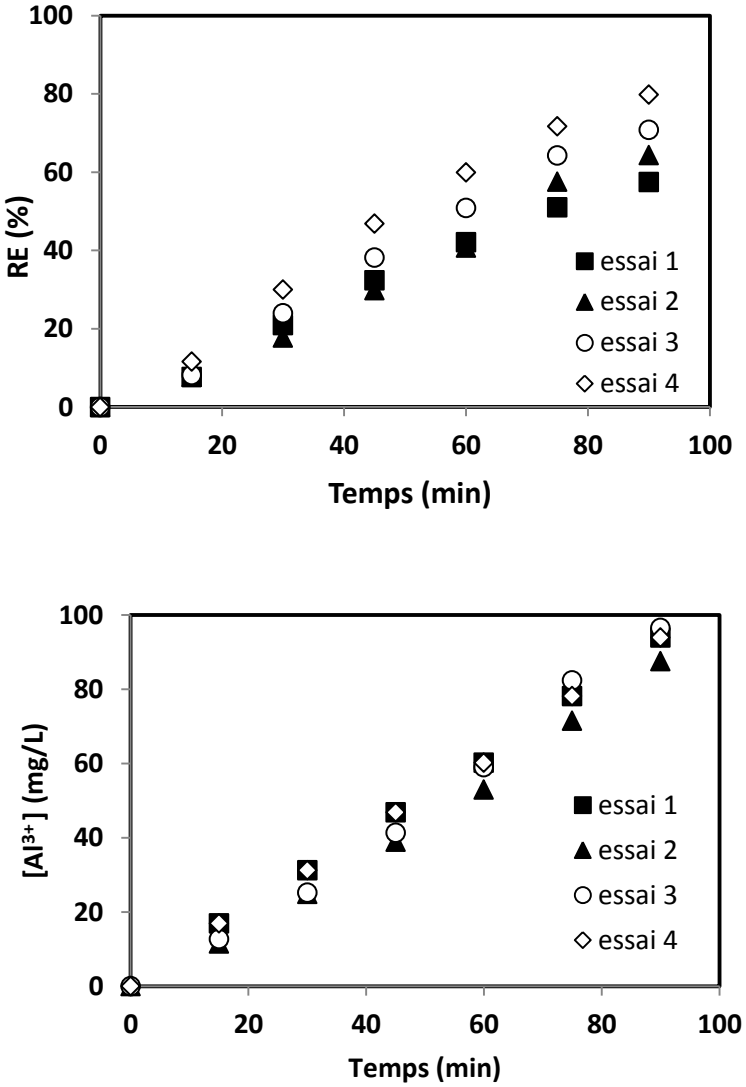


Figure IV-19: Evolution du RE(%) et de la quantité de Al dissous en fonction du temps (solution CA, 1,5 mA/cm²)

A t = 90 min, le rendement de déferrisation passe de 57% pour le 1er essai à 80% pour le 4ème essai. Ce résultat peut être attribué à la présence du carbonate de calcium sur la cathode. La formation de ce sel peut affecter la déferrisation soit par la co-précipitation du Fe^{2+} comme c'est le cas du Mg^{2+} et du Zn^{2+} (Chen et al, 2005, Coetzee et al, 1998) soit par une adsorption suivie par catalyse de son oxydation (Clarke et al, 1985 ; Mettler et al, 2009). Afin de vérifier ces hypothèses, une analyse des solides a été effectuée et sera présentée ultérieurement.

IV.2 Effet sur la consommation énergétique

La comparaison entre les deux milieux (sans et avec calcium) de point de vue de l'énergie consommée (Tableau IV-4) montre que, lors du 4ème essai, la demande énergétique augmente légèrement par rapport au premier essai et ce quelle que soit la nature du milieu (exempt ou

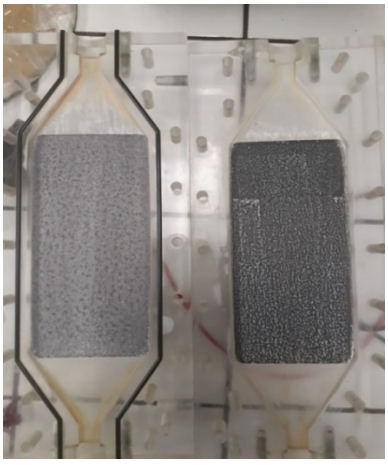
avec calcium). Ceci s'explique par la formation des films de passivation avec l'augmentation du temps d'électrolyse. En outre, pour l'essai 1, l'énergie consommée au bout de 90 min augmente en présence du calcium alors que le rendement d'élimination du Fe(II) diminue ce qui a été attribué à la formation de $CaCO_3$ et la réduction davantage de la dissolution d'aluminium par ce dépôt. Néanmoins, lors du 4ème essai, l'amélioration du rendement de déferrisation demande plus d'énergie. Ainsi, il apparaît que la présence du calcium contribue à augmenter la tension de la cellule en raison de la formation du précipité $CaCO_3$ ce qui diminue la résistance de la cellule et augmente les dépenses énergétiques.

Tableau IV-4 : RE(%) et énergie consommée lors du 1er et du 4ème essai dans les deux milieux, avec et sans calcium.

$[Ca^{2+}]$ (mM)	$[HCO_3^-]$ (mM)	1er essai		4ème essai	
		RE (%)	E (kWh/m^3)	RE (%)	E (kWh/m^3)
0	6	75,5	0,20	57,5	0,21
3	6	75,6	0,23	79,9	0,24

IV.3 Analyse des solides formés

A la fin de la manipulation, des dépôts blanchâtres ont été observés sur les électrodes avec une quantité plus importante sur la cathode (Figure IV-13). L'anode présente une corrosion qui est attribuée aux ions chlorure.



Anode Cathode

Figure IV-20: Aspect des électrodes à la fin du traitement de la solution CA

Dépôt anodique

L'analyse par DRX (Figure IV-21) du dépôt anodique récupéré après traitement de la solution CA a montré que le précipité formé est de la gibbsite. Les pics qui caractérisent la gibbsite apparaissent aux positions 2Theta 38,12° ; 44,39° ; 64,82° comme le cas du dépôt anodique pour des solutions exempts de calcium. Ces pics semblent être plus fins et intenses montrant une meilleure cristallinité dans le cas d'un milieu avec le calcium.

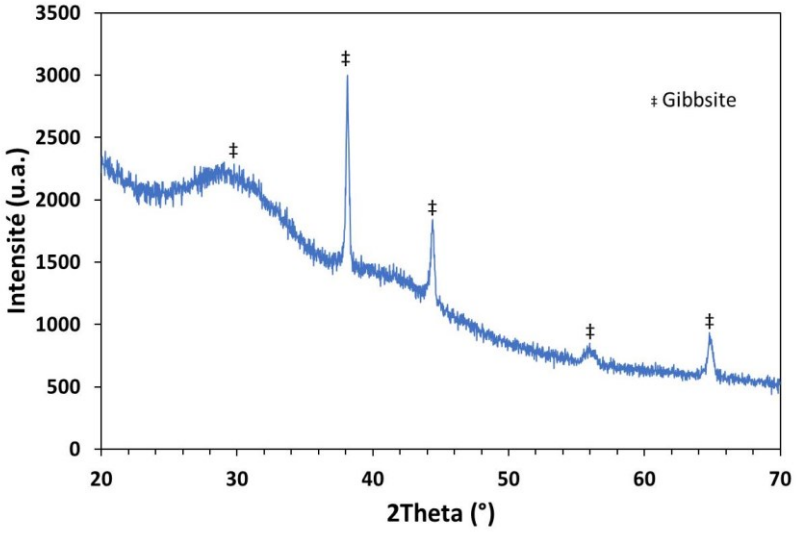


Figure IV-21: diffractogramme RX du dépôt anodique pour la solution CA

Dépôt cathodique

L'analyse MEB (Figure IV-22) du précipité formé sur la cathode montre une morphologie différente de celle obtenue dans le cas du dépôt anodique correspondant à la gibbsite. Des formes qui se rassemblent à des cubes bien définis sont fortement présentes. Cette morphologie correspond à la variété calcite (rhomboédrique) de $CaCO_3$. L'analyse EDX révèle la présence du calcium et d'aluminium avec des pics correspondant à des masses atomiques de 25,2% et 6,58% respectivement.

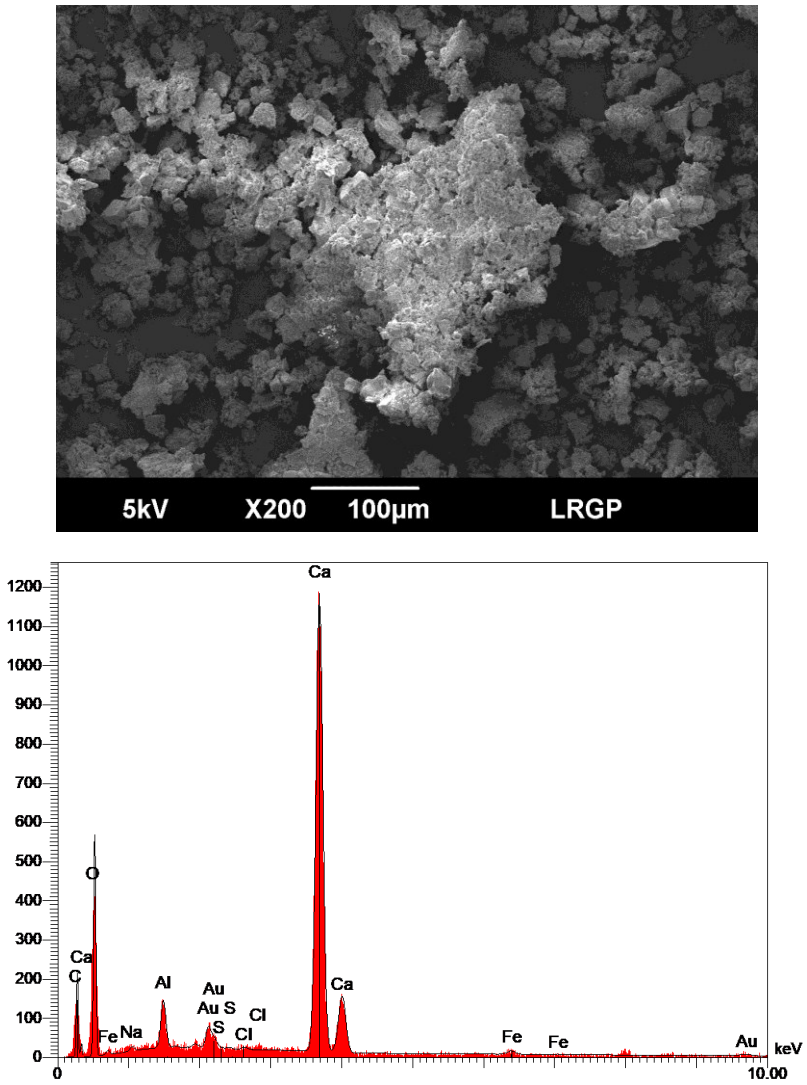


Figure IV-22 : Analyse MEB-EDX du précipité cathodique pour la solution CA

L'observation du précipité par DRX (Figure IV-23) montre en plus de la gibbsite, obtenue aussi en absence de Ca, les deux formes anhydres du $CaCO_3$: la calcite et l'aragonite (orthorombique). La présence de la calcite confirme l'effet catalytique observé sur la figure IV-19a. Leoppert et ses collaborateurs (Leoppert et al, 1984 ; Clarke et al, 1985) ont démontré que l'oxydation se trouve accélérée en présence des particules de la calcite et elle augmente d'autant plus que la surface couverte par la calcite est importante. Mettler et al (2009) ont suggéré que cette catalyse est due à une réactivité plus importante des espèces de Fe(II) adsorbées sur la calcite. Certains chercheurs (Wajon et al (1985) ; Sharma (2001)) ont attribué la catalyse d'oxydation de Fe(II) en présence de $CaCO_3$ à l'adsorption et/ou la précipitation de l'ion fer ferreux sur la surface de la calcite et la formation de la sidérite de calcium $CaFe(CO_3)_2$.

L'analyse révèle également que les pics correspondant à la gibbsite sont encore plus fins. Ceci confirme qu'il y a bien une relation entre la présence du Ca et la cristallinité de la gibbsite. Sur la cathode, il est possible que la gibbsite soit précipitée par voix hétérogène sur la calcite et l'aragonite. La forme aragonite, moins stable que la calcite, est peut être formée suite à la présence des ions Fe^{2+} (Mejri et al, 2015). En effet, les cations métalliques divalent sont connus pour inhiber la croissance de la calcite au dépend de l'aragonite après leur adsorption sur les sites de croissance des lattices de $CaCO_3$ en cours sa formation (Meyer 1984 ; Coetzee et al, 1998; Chen et al, 2005). Sohnel et Mullin (1982) ont montré que les impuretés ont un effet considérable sur la forme et la taille des cristaux de $CaCO_3$. Ils ont montré que, dans les conditions normales de précipitation, la calcite est la forme thermodynamiquement la plus stable, mais en présence des impuretés même à l'état de traces, l'aragonite devient la forme la plus stable. Alsaiari et al (2008) ont étudié l'interaction fer carbonate / carbonate de calcium. Ils ont constaté que la présence de fer ferreux favorise la croissance de l'aragonite.

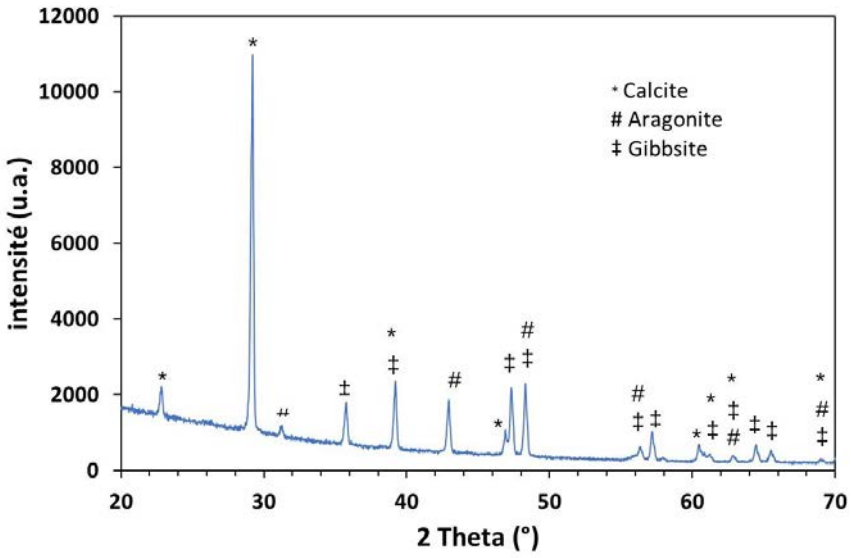


Figure IV-23 : diffractogramme RX du dépôt cathodique pour la solution CA

V. Conclusion

L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'effet des ions hydrogénocarbonate et calcium, fréquemment présent dans les eaux naturelles sur l'efficacité d'élimination du Fe(II) par EC. Les ions hydrogénocarbonate réduisent l'efficacité d'élimination du Fe(II). Le rendement est d'autant plus faible que la quantité des ions HCO_3^- est importante. Néanmoins, la concentration de la majorité des eaux naturelles tunisiennes est comprise entre 2 et 6 mM (cas des solutions N1 et N2) (Hamdy, 2016) ce qui ne réduit pas considérablement la teneur libre en Fe(II) par rapport à des teneurs plus élevées. En outre, la présente étude a été

effectuée à un pH 6 : ainsi la concentration notable de H_2CO_3, très réactif avec OH^-, altère d'une manière significative la précipitation de $Fe(OH)_2$ d'une part et empêche d'autre part l'oxydation. Cependant les eaux souterraines pour lesquelles se pose le problème du fer présentent généralement un pH au voisinage de 7 à la sortie des forages. A ce pH, la teneur en H_2CO_3 est plus faible que celle de HCO_3^- (Figure IV-1). De ce fait, si le procédé d'électrocoagulation est utilisé pour l'abattement du fer, le pH local au voisinage de l'électrode sera important et donc la précipitation de $Fe(OH)_2$ va considérablement intervenir dans le processus de déferrisation. L'oxydation va également avoir une part non négligeable vu le pH qui la favorise en plus des espèces Fe(II)-carbonate.

Cette étude a permis aussi d'apporter une explication à la formation des films de passivation que ce soit en milieu carbonaté ou calco-carbonaté.

De point de vue économique, les ions hydrogénocarbonates augmentent les dépenses énergétiques. Ainsi, le pH initial peut représenter un paramètre important avec lequel on peut optimiser le rendement du réacteur lors du traitement des eaux naturelles.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

L'électrocoagulation (EC) est une technologie de dépollution largement utilisée pour le traitement des effluents industriels chargés en minéraux, en matières en suspensions, en matière organique, etc. Vue la complexité du système, les travaux n'ont été dédié qu'à l'optimisation des paramètres opératoires afin d'obtenir le traitement le plus efficace et économique. En revanche, peu de travaux relatifs au traitement des effluents synthétiques ont été consacrés aux mécanismes d'élimination et aux différents phénomènes physicochimiques pouvant influencer le traitement et le rendement du procédé.

Le premier objectif de ce travail de thèse était d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes régissant l'élimination par EC du Fe(II), élément dont la concentration dépasse les normes en vigueur dans de nombreux forages exploités mises en contact avec des nappes phréatiques. La revue de la bibliographie a montré que plusieurs réactions peuvent intervenir telles que l'oxydation du Fe(II) par l'oxygène de l'air, l'adsorption des ions du fer sur les flocs de l'hydroxyde métallique ainsi que la précipitation sous forme de $Fe(OH)_2$ au voisinage de l'électrode comme c'est le cas pour d'autres cations métalliques. Ainsi, dans le but d'estimer la contribution de chaque réaction dans le processus global d'élimination, on s'est proposé d'étudier séparément ces phénomènes qui peuvent se produire.

Avant de concevoir le procédé d'électrocoagulation, une étude approfondie de l'oxydation du Fe(II) par voie chimique a été requise. Ainsi, le comportement de cette réaction a été abordé d'un point de vue cinétique et thermodynamique en présence de trois anions abondant dans les eaux naturelles : chlorure, sulfate et hydrogénocarbonate. Si la littérature ne fournit pas suffisamment d'arguments concernant l'effet retardateur des ions chlorure et sulfate sur la vitesse d'oxydation du Fe(II), cette étude a permis de clarifier cet effet en se basant sur des calculs de spéciation mettant en évidence la formation de différents complexes Fe^{2+}-ion. Ainsi, contrairement aux espèces Fe-carbonate dont la contribution est importante dans le processus d'oxydation, la présence des paires d'ion $FeSO_4°$ et $FeCl^+$ dans le milieu réactionnel réduit les teneurs des espèces du Fe(II) très réactives avec l'oxygène de l'air. La simulation des résultats en appliquant différents modèles cinétiques a montré un bon accord avec le modèle de King (1998) connu par son applicabilité pour des eaux naturelles.

En présence de flocs d'hydroxyde d'aluminium, ajoutés sous forme de suspension, cette réaction est accélérée mais de manière plus importante en milieu riche en chlorures qu'en milieu sulfate. Une étude d'adsorption du Fe(II) sur $Al(OH)_3$ a été également effectuée et a révélé que la fraction adsorbée est faible et est quasiment inchangée dans les deux milieux au pH étudié. Ces résultats montrent que l'hydroxyde d'aluminium catalyse l'oxydation de Fe(II) par formation d'espèces

plus réactives telles que $AlOFe^+$ et ≡AlOFeOH°. L'efficacité d'élimination en milieu chlorure par rapport au milieu sulfate a été attribué à la possibilité d'adsorption, en plus de Fe^{2+}, de l'espèce $FeCl^+$ et de l'espèce active $Fe(OH)^+$ ayant une fraction plus importante en milieu chlorure qu'en milieu sulfate. Ainsi, pour le traitement du Fe(II) par EC, il est préférable d'utiliser des électrolytes support à base de chlorure que de sulfate.

En vue de poursuivre l'investigation des phénomènes impliqués par voie électrochimique, nous avons étudié l'effet de la densité de courant en réacteur discontinue à recirculation. En termes d'efficacité d'abattement, pour une concentration de 25 mg/L, un pH de 5 et une densité de courant de 2,5 mA/cm², le procédé parvient à éliminer 97% du Fe(II) avec une consommation énergétique modérée estimée à 0,21 kWh/m^3. L'application de densités de courant plus importantes (de 5 à 10 mA/cm²) s'avère inefficace étant donné que l'énergie demandée croît avec une légère amélioration du rendement d'élimination (~2%). En se basant sur l'étude précédente révélant une faible quantité de fer adsorbé sur les flocs de $Al(OH)_3$ et sur les résultats d'analyse d'aluminium dissous à différentes densités de courant, le mécanisme d'adsorption du Fe(II) sur les flocs lors de l'EC semble avoir un faible part dans le processus d'élimination.

Afin d'appréhender le rôle de l'oxydation du Fe(II) en EC, nous avons également étudié d'une manière approfondie l'influence du pH sur l'abattement du fer. Les résultats ont permis d'envisager une contribution négligeable de ce phénomène. Ceci a été confirmé par une étude comparative entre deux environnements gazeux : oxygéné et anoxique. Sur la base de deux modèles cinétiques, il a été démontré que la réaction ne peut avoir une contribution significative qu'à partir d'un pH 6,3.

L'ensemble des données obtenues nous a permis d'attribuer l'élimination du fer par EC principalement à la précipitation de $Fe(OH)_2$ au voisinage de la cathode où le pH local est plus important que dans le sein du liquide. Ainsi, l'utilisation des électrodes de matériaux inoxydable tel que le titane/platine serait recommandée dans la mise en œuvre d'un procédé d'électrocoagulation conçu pour le traitement du fer à l'échelle industrielle. Cela permettrait d'éviter les coûts liés à la dissolution des électrodes d'une part, et de réduire les risques environnementaux dues à la quantité importante des boues formés d'autre part. Une étude d'optimisation des paramètres opératoires et des coûts énergétiques serait alors requise. Comme traitement secondaire, une filtration à sable pourrait être bénéfique pour éliminer les précipités de $Fe(OH)_2$ et de $Fe(OH)_3$ après oxydation.

Le deuxième objectif de ce travail était d'évaluer la performance du procédé pour des effluents synthétiques contenant des ions hydrogénocarbonate et de calcium en vue de se rapprocher de la composition chimique réelle des eaux naturelles.

Des analyses du liquide et du solide ont permis d'apporter de nouvelles informations par rapport à la littérature et d'expliquer l'influence de ces ions sur le traitement du Fe(II). L'étude cinétique montre que la présence des hydrogénocarbonates diminue la performance du réacteur et le rendement de déferrisation se trouve diminué. Ceci a été initialement attribué uniquement à la passivation de l'anode et à l'entartrage de la cathode en présence de l'ion calcium. Cependant, l'étude thermodynamique a révélé que la baisse du rendement est due à la faible précipitation de $Fe(OH)_2$ au voisinage de la cathode, d'une part suite à la complexation des ions ferreux avec les carbonates, et d'autre part suite à la baisse du pH local due à la réaction du CO_2 dissous et des HCO_3^- avec les ions hydroxyde. En outre, le pH est relativement faible dans tout le système d'EC pour qu'une oxydation puisse se produire. Cette étude a permis enfin d'expliquer la formation des couches de passivation sur l'anode.

La consommation énergétique reste à peu près constante pour des teneurs comprises entre 3 et 6 mM, cas de la plupart des eaux en Tunisie. Ainsi, pour telles concentrations, il serait avantageux d'effectuer le traitement à des pH initiaux plus élevés (supérieurs à 6) ce qui augmente plus le pH local. Ceci favorise la précipitation de $Fe(OH)_2$ d'une part, et la formation des espèces de Fe(II)-carbonate réactives et donc l'oxydation du Fe(II) d'autre part. Etant donné que les dépenses énergétiques croissent pour des quantités de HCO_3^- dépassant 6 mM et des eaux riches en calcium, cas de plusieurs sources d'eau françaises, il est préférable de recourir à d'autres techniques d'élimination plus adéquates telle que la méthode conventionnelle d'oxydation suivie d'une filtration à sable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Adhoum N, Monser L, Bellakhal N, Belgaied J.E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, B112 (2004a) 207–213.

Akbal F, Camc S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. Desalination, 269 (2011) 214–222

Al Aji B , Yavuz Y , Koparal A.S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. Separation and Purification Technology, 86 (2012) 248-254.

Andersson U.B, Forster H.J, Harlov D.E, Broman C. On the origin of monazite inclusions in apatite from the Kiruna iron ores, J. Geol. Soc. Sweden (GFF) 124 (2002) 232–233.

Aoudj S, Khelifa A, Drouiche N, Belkada R , Miroud, D. Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode. Chemical Engineering Journal, 267 (2015) 153-163.

Attour A, Touati M, Tlili M, Ben Amor M, Lapicque F, Leclerc J.P, Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. Sep. Purif. Technol. 123 (2014) 124–129.

B

Barnes A, Sapsford D.J, Dey M, Williams K.P. Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. Journal of Geochemical Exploration, 100 (2-3) (2009) 192-198.

Baes Jr C.F, Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. Wiley-Interscience, 489. (1976).

Benhadji A, Taleb Ahmed M, Maachi R, Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba, Desalination 277 (2011) 128–134.

Brahmi K, Bouguerra W, Hamrouni B, Loungou M. Removal of zinc ions from synthetic and industrial Tunisian wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. Desalination and Water Treatment (2014) DOI: 10.1080/19443994.2014.981414.

Brillas E , Martínez-Huitle C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, Appl. Catal. B: Environ. 166-167 (2015) 603-643.

C

Canizares P, Jimenez C, Martínez F, Rodrigo M A, Saez C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. Journal of hazardous Materials 163 (2009) 158–164

Cañizares P, Jimenez C, Martínez F, Saez C, Rodrigo M.A, Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 6189-6195.

Can O.T , Bayramoglu M, Kobya M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. Industrial and Engineering Chemistry Research. 42 (2003) 3391-3396.

Can, O.T, Kobya M, Demiebas E, Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. Chemosphere 62 (2006) 181-187.

Castet S , Dandurant J.I, Scott J.D, Gout R. Geochemica and cosmochimica acta. 57 (2007) 2097.

Chaturvedi S H, Dave P N. Removal of iron for safe drinking water. Journal of Desalination, 303 (2012) 1-11.

Chen T, Neville A, Yuan M. Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation– bulk precipitation and surface deposition. Journal of Crystal Growth, 275 (2005) 1341-1347

Chivot J. Thermodynamique des Produits de Corrosion: Fonctions Thermodynamiques, Diagrammes de Solubilité, Diagrammes E-pH des Systèmes Fe-H_2O, Fe-CO_2-H_2O, Fe-S-H_2O, Cr-H_2O et Ni-H_2O en fonction de la Temperature, Collection Sciences & Techniques. Châtenay-Malabry-ANDRA, France (2004).

Choo K.H, Lee L, Choi S. J. Iron and manganese removal and membrane foulingduring UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment. Journal of Membrane Science. 267 (2005) 18-26.

Clarke E.T, Loeppert R.H, Ehrman J.M. Crystallization of iron oxides on calcite surfaces in static systems. Clays Clay Min. 33 (1985).

Coetzee PP, Yacoby M, Howell S.S, Mubenga K. Scale reduction and scale modification effects induced by zinc and other metal species in physical water treatment, Water SA 24 (1998) 77-84.

Cornell R.M, Schwertmann U. Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization, second ed. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, (2000).

Cotillas S, Llanos J, Miranda O.G, Díaz-Trujillo G.C, Cañizares P, Rodrigo M.A, Coupling UV irradiation and electrocoagulation for reclamation of urban wastewater. Electrochemistry Acta 140 (2014) 396-403.

D

Daneshvar N, Khataee A.R, Ghadim A.R.A, Rasoulifard M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption. Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 566-572.

Daneshvar N, Oladegaragoze A, Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. Journal of Hazardous Materials, B129 (2006) 116-122.

Dalvi A. G, Kither M.N, A1-Sulami S., Sahul K, A1-Rasheed R, Effect of various forms of iron in recycle brine on performance of scale control additives in MSF desalination plants. Desalination, 123 (1999) 177-184.

Degrémont-Mémento, technique de l'eau, 9ème édition, tome 2. (1989)

De Mello Ferreira, A Marchesiello M, Thivel P.X. Removal of copper, zinc and nickel presente in natural water containing Ca^{2+} and HCO_3^- ions by electrocoagulation. Separation and Purification Technology, 107 (2013) 109-117.

Djebaili k , Mekhalif Z, Boumaza A, Djelloul A. XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al_2O_3 Scales Grown on PM2000 Alloy. Journal of spectroscopy, (2015) http://dx.doi.org/10.1155/2015/868109

Dolati M, Aghapour A. A, Khorsandi H, Karimzade S. Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (5) (2017) 5150-5156.

Davies C.W. Ion Association, Butterworths, London 1962.

E

Elfil H, Roques H. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Partie 10: Etude de la signification physique de la droite limite de précipitation, Tribune de l'Eau 52 (1999) 29-57.

Ellis D, Bouchard C, Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, Desalination, 130 (2000) 255-264.

Elmore FE. A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore, Br. Patent, 13 (1905) 578.

Escobar C, Soto-Salazar C, Toral MI. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. Journal of Environmental Management, 81 (2006) 384–391.

F

Falk M. The frequency of the H-O-H bending fundamental solids and liquids. Spectrochemistry Acta part A, 40 (1984) 43-48.

Francke L. Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxy fluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides, Thèse de doctorat, Univ. Bordeaux, (2002).

G

Garcia-Segura S, Eiband M.M.S.G, de Melo J.V, Martínez-Huitle C.A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. Journal of electroanalytical chemistry (2017). doi:10.1016/j.jelechem.2017.07.047

Ghosh D, Solanki H, Purkait M K. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. Indian Journal of Hazardous Materials, 155 (2008) 135–143.

Ghosh M.M, O'Connor J. T, Engelbrecht R.S. Precipitation of iron in aerated groundwaters, American Society of Civil Engineers 92 (1966) 120.

Gutjahr A, Dabringhaus H, Lacmann R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the $CaCO_3$ polymorphs calcite and aragonite II: The influence of divalent cations additives on the growth and dissolution rates. Journal of Crystal Growth, 158 (1996) 310-315.

Godart H. Eaux de distribution Clarification. Techniques de l'Ingénieur, traité construction C5199 (2000) 1-15.

Greenberg J, Thomson M. Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. Applied Geochemistry, 7 (1992) 185-190.

Gregory J, Duan J. Coagulation by hydrolysing metal salts, Adv. Colloid Interface. 100-102 (2003) 475-502.

H

Hamdi R. Mécanisme et seuil de germination du carbonate de calcium dans les eaux naturelles, INSAT (2016).

Hamdouni A, Montes-Hernandez G, Tlili M, Findling N, Renard F, Putnis C. Removal of Fe(II) from groundwater via aqueous portlandite carbonation and calcite-solution interactions, Chemical Engineering. J. 283 (2016) 401–411.

Hanay O, Hasar H. Effect of anions on removing Cu^{2+}, Mn^{2+} and Zn^{2+} in electrocoagulation process using aluminum electrodes. Journal of Hazardous Materials 189 (2011) 572–576

Hashim K S, Shaw A, Al khaddar. R, Pedrola M O, Phipps D. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. Journal of Environmental Management, 189 (2017) 98-108.

Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 934 – 941.

Hem J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Third Edition, United States Geological Survey Water-Supply Paper 2254 (1992).

Holluta J, Kolle W. Gas & Wasserfach 18 (1964) 471.

Holt P.K, Barton G.W ; Wark M, Mitchell C.A. A quantitative comparaison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloids and Surfaces, A physicochemical engineering aspects, 211 (2002) 233-248.

J

Just G. Kinetic investigation of the autoxidation of ferrous bicarbonate in aqueous solution. Journal of physical chemistry, 63 (1908) 385-420.

K

Kawasaki N, Ogata F, Tominaga H. Selective adsorptive behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel. Journal of Hazardous Materials, 181 (2010) 574-579.

Khemis, M. Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation: application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales. Thèse de doctorat (2005), Université de Nancy.

Khemis M, Tanguy G, Leclerc J.P. Valentin G, Lapicque F. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: Relation between the rates of electrodes reactions and the efficiency of waste removal. Process Safety and Environmental Protection, 83 (2005) 5057.

King D.W. Role of Carbonate Speciation on the Oxidation Rate of Fe(II) in Aquatic Systems. Environmental Science and Technology, 32 (19) (1998) 2997-3003.

Kim T.H, Park C.H, Shin E.B, Kim S. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. Desalination, 150 (2002) 165-175.

Kobya M, Demirbas E, Can O.T, Bayramoglu M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, B132 (2006) 183-188.

Kobya, M ; Gebologlu, U ; Ulu, F ; Oncel, F ; Demirbas, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. Electrochemica Acta, 56 (14) (2011) 5060-5070.

Kurimura Y, Ochiai R, Matsuura N. Oxygen Oxidation of Ferrous Ions Induced by Chelation Chem. Soc. Japan, 41 (1968) 2234.

L

Lakshmi J, Sozhan G, Vasudevan S. Recovery of hydrogen and removal of nitrate from water by electrocoagulation process. Environmental Science and Pollution Research, 20 (2013) 2184–2192

Liger F, Charlet I, Cappellen P.V. Surface catalysis of Uranium (VI) reduction by iron(II). Geochimica Cosmochimica Acta, 63 (19-20) (1999) 2939-2955

Lowson R.T. aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews, 82 (1982) 461-499.

Lin S.H, Peng C.F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. Water Research. 28 (1994) 277-282.

Lu J, Li W, Yin M, Ma X, Lin S. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. Chemical engineering journal, (2015).

Lu J, Wang Z, Liu Y, Tang Q, Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization of in situ generated metal ions, Process Safety and Environmental Protection, 104 Part A (2016) 436-443.

Loeppert R. H , Hossner L. R. Reactions of Fe^{2+} and Fe^{3+} with calcite. Clays Clay Min. 32 (1984) 213–222.

M

Malakootian M , Mansoorian H.J, Moosazadeh M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. Desalination, 255 (1-3) (2010) 67-71.

McBainn, J. W. Oxidation of Ferrous Solutions by Free Oxygen. Journal of Physical Chemistry, 5 (1901) 623-638.

McCleskey R.B, Nordstrom D.K, Ryan J.N, Ball J.W. A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 77(0) (2012a) 369-382.

Mejri W. Contribution à l'étude de l'élimination du fer ionique de l'eau et l'interaction fer-carbonate de calcium, thèse de doctorat (2017), INSAT, Université de Carthage.

Mejri W, Ben Salah I, Tlili M, Speciation of Fe(II) and Fe(III). Effect on $CaCO_3$ crystallization, Cryst. Res. Technol, 50 (2015) 236–243.

Mettler S, Wolthers M, Charlet L, Gunten U.V, Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. Geochim. Cosmochim.Acta, 73 (2009) 1826–1840.

Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Mercier G, Blais J.F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil lechate. Journal of Hazardous Materials, B137 (2006) 581-590.

Meyer H.J. The influence of impurities on the growth rate of calcite. Journal of Crystal Growth 66 (1984) 639-646.

Millero F.J. Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) and Cu(II) in natural waters, J. Mar. Chem. 28 (1989) 1-18.

Millero F.J. The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters, Geochimica and Cosmochimica Acta 49 (1985) 547-553.

Millero, J.F., Izaguirre, M., 1989. Effect of ionic strength and ionic interactions on the oxidation of Fe(II). Journal of Solution and Chemistry 18 (6), 585-599.

Millero F.J, Sotolongo S, Izaguirre M, The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. J. Geochimica and Cosmochimica Acta. 51 (1987) 793– 801.

Miserez J. J. Geochimie des eaux du karst jurassien: contribution physico- chimique à l'étude des altérations. Thèse de doctorat, Université de Neuchatel, (1973).

Mollah, M.Y.A ; Morkovsky, P. Gomes, J.A ; Kesmez, M ; Parga, J ; Cocke, J. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 114 (2004) 522-530.

Mollah, M. Y. A, Schenneh R, Parga J.R, Cocke D.L. Electrocoagulation (EC) - science and applications. Journal of Hazardous Materials, B84 (2001) 29–41.

Moreno-Casillas H.A, Cocke D.L, Gomes, J.A.G, Morkovsky P, Parga J.R, Peterson E. Electrocoagulation mechanism for COD removal, Separation and Purification Technology 56 (2007) 204-211.

Morgan B, Lahav O. Effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O_2 in aqueous solution- basic principles and a simple heuristic description. Journal of Chemosphere, 68 (2007) 2080-2084.

Mouchet P, Magnia J, Muounie P. Pd. A, Fressonner B. Élimination du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines: problème classiques, progrès récents, Water Supply, 3 (1985) 137-149.

Mouedhan, G, Feki M, De Petris-Wery M, Ayedi H.F. Electrochemical Removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode material towards a better understanding of the involved phenomena. Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 983-991.

N

Nano G.V, Strathmann T.J. Ferrous iron sorption by hydrous metal oxides,. Journal of Colloid Interface and Science 297 (2) (2006) 443-454.

Nikolaev NV, Kozlovskii A.S, Utkin II. Treating natural waters in small water systems by filtration with electrocoagulation. Sov J Water Chem Technol 4(3) (1982) 244–247

Novikova SP, Shkorbatova T.L, Sokol EY. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation. Sov J Water Chem Technol 4(4) (1982) 353–357.

Nuñez P, Hansen H.K, Aguirre S, Maureira C. Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing water. Separation and Purification Technolgy, 79 (2011) 285-290.

O

O'Connor J.T. Iron and Manganese, In: Water Quality and Treatment - A Handbook of Public Water Supplies. Chapter 11, p 378-396; McGraw Hill Book Company, New York (1971).

Osipenko VD, Pogorelyi PI. Electrocoagulation neutralization of chromium containing effluent. Metallurgist 21(9–10) (1977) 44–45.

P

Park B, Dembsey B.A. Heterogeneous oxidation of Fe(II) on ferric oxide at neutral pH and a low partial pressure of O_2. Environmental Science and Technology 39 (17) (2005) 6494-6500.

Phalakornkule C, Sukkasem P, Mutchimsattha C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 934-943.

Pham A.N, Waite T.D. Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetics modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways. Geochimistry and Cosmochimica Acta 72 (15) (2008) 3616-3630.

Plummer L.N, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite iCO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. Geochimica and Cosmochimica Acta 46 (6) (1982) 1011-1040.

Picard T , Cathalifaud-Feuillade G , Mazet M, Vandensteendamb C. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. Journal of Environmental Monitoring, 2 (2000) 77-80.

Picard T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat (2000), Université de Limoges.

Pettine M, d'Ottone L, Campanella L, Millero F J, Passino R. The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta 62 (1998) 1509–1519.

Pouet M.F, Persin F. Rumeau M. Etude de couplage electrocoagulation – flottation pour limiter le colmatage des membranes en traitement des eaux. Key engineering materials. 61-92 (1992) 237 – 242.

Pound J. R. The Oxidation of Solutions of Ferrous Salts. Journal of Physical Chemistry, 43 (8) (1939) 955-967**.**

Pourbaix M. Diagramme potentiel-pH de l'aluminium. In : Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, (1963) 169- 172.

R

Rakotonarivo E, Bottero J.Y, Thomas F, Poirier J.C, Cases M.C. Electrochemical modelling of freshly precipitated aluminum hydroxide-electrolyte interface, Colloids and Surfaces, 33 (1988) 191-207.

Rodier J. L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8th ed., Dunod, Paris, 2006

Roger B, Herbert J, Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden Geochemi, 11 (1996) 229-235.

S

Sahu O.P, Chaudhari P.K. Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water, Journal of Applied Science and Environment . Manage, 17 (2013) 241-257.

Santana Casiano M.J, Gonzalez-Davila M, Millero F.J. The oxidation of Fe(II) in NaCl–HCO_3^- and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model. Journal of Marine Chemistry, 85 (1-2) (2004) 27 - 40.

Schenk J. E, Weber W. J. Chemical Interactions of Dissolved Silica With Iron (II) and (III). Journal of American Water Works Association. 60 (1968) 199.

Shafaei A, Pajootan E, Nikazar M, Arami M. Removal of Co(II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes. Desalination, 279 (2011) 121–126.

Sharma S.K. Adsorptive iron removal from groundwater. Thèse de doctorat, Wageningen University, The Netherlands (2001).

Sharma S.K, Petrusevski B, Schippers J C. Biological iron removal from groundwater. Water Supply, 54 (2005) 239-247.

Silva J.F.A, Graça N.S, Ribeiro A.M, Rodrigues A.E. Electrocoagulation Process for the Removal of Co-Existent Fluoride, Arsenic and Iron from Contaminated Drinking Water. Separation and purification Technology 197 (2005).

SONEDE. Rapport d'activité (2016),
http://www.sonede.com.tn/fileadmin/medias/documents/RAA2016_FR.pdf.

Stumm W, Lee G. F. Oxygenation of ferrous iron, Ind. Eng. Chem. 53 (1961) 143-146.

Sujana M.G, Soma G, Vasumathi N, Anand S. Studies of fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions. J. Fluor. Chem, 130 (2005) 749 – 754.

Sung W, Morgan J.J, Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous solutions, Environ. Sci. Technol, 14 (1980) 561-568.

Singer P C, Stumm W. The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters, J. Am. Water Works Assoc. 62 (3) (1970) 198–202.

Stegpniak L, Kegpa U, Stan´czyk-Mazanek E, The research on the possibility of ultrasound field application in iron removal of water, Desalination, 223 (2008) 180–186.

$\mathcal{T}$

Tamura H, Goto K, Nagayama M. Effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions. Corrosion Science 16 (4) 1976) 197-207.

Tamura H, Goto K, Nagayama M. Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 38 (1) (1976) 113-117.

Tlili M, Benamor M, Gabrielli C, Perrot H, Tribollet B. Influence of interfacial pH on electrochemical $CaCO_3$ precipitation. Electrochemical society, 150 (2003) C765-C771.

Tokoro C, Sakakibara T, Suzuki S. Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminium hydroxide in adsorption/coprecipitation processes. Chem. Eng. J. 279 (2015) 86-92.

Tufekci N, Sarikaya H.Z. Catalytic effects of high Fe(III) concentrations on Fe(II) oxidation, Water Science and Technology 34 (7-8) (1996) 389-396.

$\mathcal{U}$

Un T.U, Koparal A.S, Ogutveren U.B. Fluoride removal from water and wastewater with a bach cylindrical electrode using electrocoagulation. Chemical Engineering Journal, 223 (2013) 110-115.

V

Vasudevan S, Jeganathan J, Lakshmi J, Sozhan G, Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies. Korean Journal of Chemical Engineering. 26(4) (2009 a) 1058-1064.

Vasudevan S, Jothinathan J, Lakshmi J, Sozhan G, Studies on the Removal of Iron from Drinking Water by Electrocoagulation. Clean 37 (1) (2009 b) 45 – 51.

Vasudevan.S, Lakshmi J, Sozhan G.Effet of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water.Journal of Hazardous Materials. 192 (2011 a) 26-34.

Vasudevan.S, Lakshmi J, Sozhan G. Studies of the Al-Zn-ln-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process. Desalination, 275 (2011 b) 260-268.

Verma, S.K, Khandegar V, Saroha A.K. Removal of chromium from electroplating industry effluent using electrocoagulation. Journal of Hazardous and Toxic Radiowaste, 17 (2) 2013 146- 152.

W

Walha K., Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Thèse de doctorat, Université de Sfax, 1999.

Wajon J.E, Ho G.E, Murphy P.J. Rate of precipitation of ferrous iron and formation of mixed iron calcium carbonates by naturally-occurring carbonate materials. Water Research, 19 (1985) 831-837.

Wang C, Chou W L, Kuo Y M. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. Journal of Hazardous Materials 164(1) (2009a) 81–86

Wang W, Zhang X, Wang H, Wang X, Zhou L, Liu R, Liang Y. Laboratory study on the adsorption of Mn^{2+} on suspended and deposited amorphous $Al(OH)_3$ in drinking water distribution systems, Water Research 46 (13) (2012) 4063 – 4070.

Water Degrémont, Treatment Handbook/Memento Techniques de l'eau, 10th Ed., Lavoisier SAS, Paris, (2005).

Wehrli B. In aquatic chemical kinetics, in: W. Stumm (Ed.). Wiley, New York (1990).

Weinberg E.D, Geoffrey W.A. The role of iron in infection. Curr. Opin. Infect. Dis., 8 (1995) 164-169

Westin K.J, Rasmuson A. C. Calcium carbonate precipitation from dilute solutions, Proceedings of 14th on Industrial Crystallization (1999).

World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendations, 3rd ed., World Health Organization, Geneva, (2004).

Y

Yazdanbakhsh A.R, Massoudinegad M.R, Eliasi S, Mohammadi A.S. The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxielectrocoagulation process, Journal of Water Process Engineering, 6 (2015) 51-57.

Z

Zhang Y, Charlet L, Schindler P.W. Adsorption of protons Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite. Colloids and Surfaces, 63 (1992) 259-268.

Zewail T.M, Yousef N.S. Chromium ions (Cr^{6+} and Cr^{3+}) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode, J. Electroanal. Chem. 735 (2014) 123-128.

Zodi S. Etude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière. Thèse de doctorat, université de Lorraine, France (2012).

Zongo I, Leclerc J.P, Maïga H.A, Wéthé J, Lapicque F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. Separation and Purification Technology, 66 (2009) 159–166.

ANNEXES

Annexe I

Chimie du fer et d'aluminium

1. Chimie du fer

1.1. Les réactions d'oxydo-réduction

En milieu aqueux, les réactions partielles d'oxydo-réduction sont principalement l'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène dissous :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Après oxydation du Fe^{2+}en Fe^{3+}, celui-ci va être hydrolysé suite à des réactions acide-base et précipite sous forme $Fe(OH)_3$.

1.2. Diagramme Fe-pH

La distribution des différentes espèces de fer en solution aqueuse est directement liée au pH de la solution.

Dans les eaux naturelles, l'hydrolyse de l'ion Fe^{3+} produit différentes espèces hydroxylés selon les réactions suivantes :

$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	$K_1 = 148$	(Ofir et al, 2007)
$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	$K_2 = 1{,}35 .10^{-7}$	(Ofir et al, 2007)
$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	$K_3 = 1.0.10^{-6}$	(Ofir et al, 2007)
$2Fe(OH)^{2+} \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+}$	$K_4 = 28$	(Ofir et al, 2007)

Dalvi et al (1999) ont présenté le diagramme simplifié de répartition Fe-pH (Figure 3). Sur ce diagramme, un ensemble d'informations relatives aux domaines de stabilité des différentes espèces a été regroupé en fonction du pH.

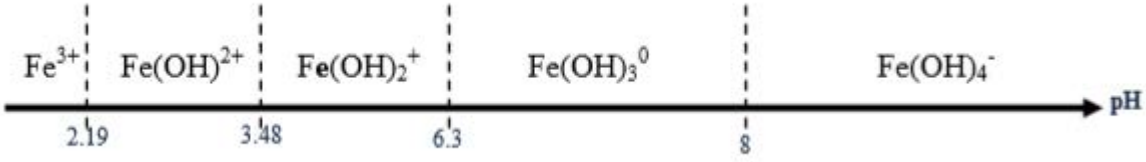


Figure 1 : Diagramme de prédominance de Fe(III) en fonction du pH (Dalvi et al, 1999)

Le fer ferrique conserve la forme Fe^{3+} dans les milieux très acides (0 < pH <2) et devient rapidement minoritaire au profit des complexes hydroxylés (Figure 3). Les espèces hydroxylées monomères reconnues en solution sont $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ ainsi que $Fe(OH)_3°$ et $Fe(OH)_4^-$ qui se forment à un pH neutre et basique.

2. Chimie de l'aluminium

L'aluminium est l'un des métaux qui présente un domaine d'application très large (transport, industrie d'automobile, d'emballage, bâtiment) en raison de ses nombreux atouts : légèreté, tenue à la corrosion, aptitude aux traitements de surface, conductivité thermique et électrique élevée. Il est utilisé généralement sous forme d'alliage dont les propriétés dépendent de la nature et de la quantité des éléments ajoutés.

Mise au contact d'une solution aqueuse, il se dissout en procurant la forme trivalente Al^{3+}. Cet ion réagit avec les ions hydroxydes OH^- présents dans l'eau pour produire des complexes anioniques, cationiques et neutres selon les réactions suivantes :

$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$ $K_1 = 10^{-5}$ (Castet et al. 2007)

$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$ $K_2 = 6.34.10^{-11}$ (Castet et al. 2007)

$Al(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+$ $K_3 = 1.84.10^{-16}$ (Castet et al. 2007)

$Al(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$ $K_4 = 1.26.\ 10^{-24}$ (Castet et al. 2007)

En considérant ces équilibres, Zongo et al (2009) ont déterminé la spéciation de l'aluminium en fonction du pH. D'après la figure 6, l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} à un pH inférieur à 3. Lorsque le pH dépasse la valeur 3, cette forme devient négligeable en faveur de la formation du complexe ionique $Al(OH)_2^+$ qui atteint une concentration maximale (35% de l'aluminium présent) vers un pH 5. La formation du de la forme $Al(OH)_3°$ atteint son maximum dans la zone de pH comprise entre 6.5 et 7.5. Cet pair d'ion est le précurseur de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ qui devient

probable dans cette zone de pH. L'ion $Al(OH)_4^-$ commence à apparaître vers un pH 6 suite à la réaction de $Al(OH)_3°$ avec l'eau (R.4) et devient majoritaire vers un pH de 10.

Du fait de la valeur très négative du potentiel d'oxydation de l'aluminium, ce métal se caractérise par sa forte réactivité conduisant dans la plupart des milieux à la formation d'une couche protectrice. On parle de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou l'alumine. Dans cet état, l'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal « noble ». Ainsi, le potentiel mesuré sur l'aluminium est la somme des deux potentiels du métal et de film de passivation. Le diagramme potentiel-pH de l'aluminium a été établi par Pourbaix (1963) en considérant les espèces solide Al, Al_2O_{3hyd}, $Al_2O_{3\ anh}$, $Al(OH)_3$, et les espèces ioniques Al^{3+} et AlO_2^- (figure 2).

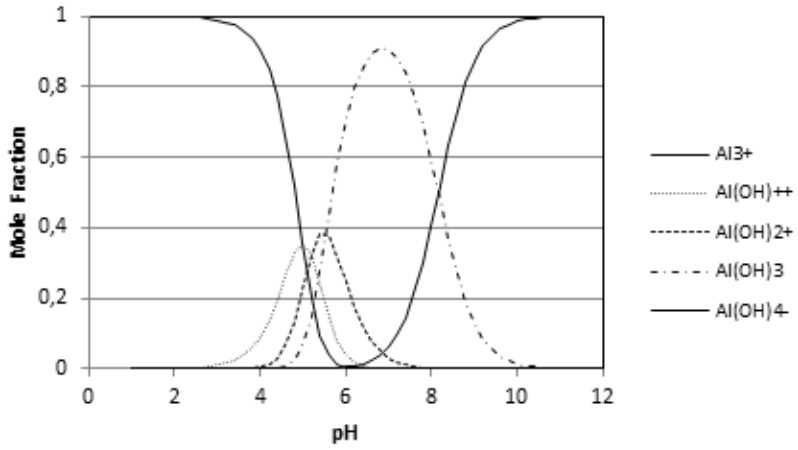


Figure 2 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium (Zongo et al. 2009)

Le diagramme de Pourbaix (figure 3) est constitué de 4 domaines correspondant à 3 états différents :

- corrosion en milieu acide avec formation des ions Al^{3+} et en milieu alcalin avec formation d'aluminates (AlO_2^-).

- passivation, si un oxyde ou hydroxyde insoluble couvre le métal.

- immunité, s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions Mn^{n+} constituant l'alliage est < 10^{-6} M).

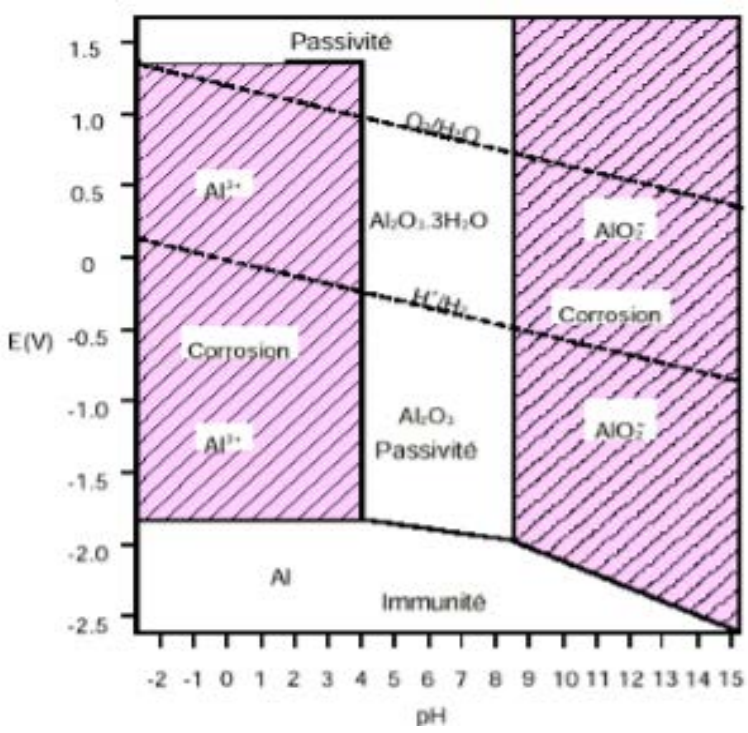


Figure 3 : Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau à 25°C (Pourbaix, 1963)

Annexe II

Détermination de la concentration des ions de fer ferreux par Spectrophotométrie UV-Visible

1. But

Déterminer la concentration totale des ions Fe^{2+} dans une solution aqueuse par un spectrophotomètre UV-visible en présence d'orthophénanthroline qui possède une limite de détection entre 0,01 et 5 mg de fer par litre de solution.

2. Principe de dosage du fer par spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-Visible

Les ions du fer (II) présent en solution, réduit par le chlorhydrate d'hydroxylamine, forme avec l'orthophénanthroline un complexe rouge. Ce complexe est formé par 3 molécules de phénanthroline et un ion Fe^{2+}. La réduction des ions de fer (III) par le chlorhydrate d'hydroxylamine est indiquée par la réaction suivante :

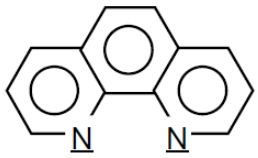
$$4\ Fe^{3+} + 2\ NH_2OH \Longrightarrow 4\ Fe^{2+} + N_2O + 4\ H^+ + H_2O \qquad [II\text{-}1]$$

Après réduction totale des ions de fer III en fer II, nous introduisons l'orthophénanthroline qui forme un complexe de coloration rouge selon la réaction suivante :

$$Fe^{2+} + 3\ ophen = [Fe(ophen)_3]^{2+}$$

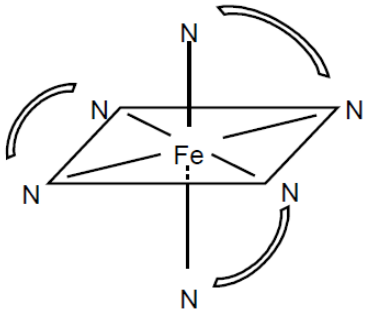
Fe^{2+} + 3 o-phen = $[Fe(o\text{-}phen)_3]^{2+}$

(II)



orthophénantroline

ion triorthophénantroline fer



La coloration du complexe formé se développe en quelques minutes et elle est stable pendant de longues périodes. Il est toutefois important de préparer les solutions d'une même série simultanément afin que le temps de réaction soit identique pour chacune des solutions. Comme la coloration est stable à pH compris entre 3,5 et 5,5, l'acétate d'ammonium est ajouté pour tamponner le milieu [Projet de norme marocaine, 2008].

3. Courbe d'étalonnage

Le spectrophotomètre permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par une solution colorée, pour une longueur d'onde fixée par l'utilisateur. Cette absorbance A est proportionnelle à la concentration C de l'espèce chimique colorée en solution. Il faut donc réaliser la droite d'étalonnage A = f(C) du spectrophotomètre pour l'espèce chimique étudiée, avec des solutions de concentration connue. Cette droite permettra par la suite de déterminer la concentration de n'importe quelle solution de concentration en fer inconnue.

Les concentrations de la droite d'étalonnage ont été déterminées par l'étalonnage des solutions étalons réalisés par dilution d'une solution mère de 25 mg de Fe^{2+}/L. A partir de cette solution mère, nous avons préparé les différents étalons par dilution dans l'eau distillée.

Solution de référence : le spectrophotomètre mesure l'absorbance par comparaison à une solution de référence ou blanc dont la concentration du fer est considérée nulle telle que l'eau distillée.

4. Préparation des réactifs [Rodier 1996]

Remarque : toutes les solutions seront préparées avec l'eau distillée au lieu de l'eau ultra pure pour garder les mêmes conditions expérimentales.

- Solution mère du fer (25 mg/L) : faire dissoudre 0,124 g de $FeSO_4.7H_2O$ dans 1L d'eau distillée.
- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine : faire dissoudre 10 g de $NH_2OH.HCl$ dans 100 ml d'eau distillée. Transvaser la solution dans un flacon ombré et mettre dans le réfrigérateur.
- Solution tampon d'acétate d'ammonium : faire dissoudre 40 g d'acétate d'ammonium dans 50 ml d'acide acétique et compléter jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée.
- Solution d'orthophénanthroline : faire dissoudre 0,1 g d'orthophénanthroline dans 80ml d'eau distillée à 80°C. Refroidir et diluer à 100 ml. Cette solution reste stable durant plusieurs semaines.

5. Rôle et ordre d'introduction des réactifs [Rodier 1996]

- **Le chlorhydrate d'hydroxylamine :** Avant de mettre l'orthophénanthroline, on doit s'assurer que les ions de fer soient tous ferreux (et non ferriques). C'est pourquoi nous ajoutons de l'hydroxylamine pour donner au fer la caractéristique qu'on recherche,

soit un degré d'oxydation (2+). De plus, il sert à éviter la précipitation des hydroxydes de fer.

- **L'orthophénanthroline :** l'orthophénanthroline forme avec l'ion ferreux Fe^{2+} un complexe rouge qui cette forme instantanément après ajout de réactif, la coloration est stable pendant une longue période. Ce complexe rouge présente un maximum d'absorption à 510 nm.
- **L'acétate d'ammonium :** la coloration formée suite à l'ajout de l'orthophénanthroline est stable dans un domaine de pH allant de 3,5 et 5,5. C'est pourquoi nous utiliserons de l'acétate d'ammonium pour tamponner le milieu.

Une fois placé la solution dans la fiole, il est indispensable de mettre les réactifs selon l'ordre suivant :

1. Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine
2. Solution d'acétate d'ammonium
3. Solution d'ortho-phénanthroline

Annexe III

Profils du pH dans une cellule électrolytique

À la cathode, les ions hydrogène et hydroxyde sont générés par électrolyse de l'eau. De plus, la corrosion de la cathode en aluminium génère un flux de production d'OH^- supplémentaire. Cet ion une fois produit à la cathode diffuse vers le sein de la solution. En outre, OH- peut être transporté par convection, car la solution électrolyte traverse la cellule avec une vitesse V_{moy}.

Le pH interfacial peut être calculé en fonction de la distance à l'électrode. Définissons C comme la concentration d'hydroxyde. Les hypothèses suivantes ont été envisagées :

• Le taux de production des OH^- à la cathode est directement donné par Faraday avec un rendement égal à l'unité (la corrosion latérale Al à la cathode est négligée). Ainsi, un électron transféré à la cathode génère un ion OH^-.

• La solution électrolytique est constituée uniquement de H^+ / OH-, de sorte que les équilibres chimiques entre les cations métalliques (Fe^{2+}, Al^{3+}...) et les hydroxydes, qui doivent consommer les ions OH^- et tamponner la solution, ont été négligés.

• État stable dans la cellule.

• Le problème est considéré comme unidimensionnel, la distance x est calculée à partir de la surface de la cathode.

• Le profil de vitesse dans la cellule doit être parabolique, en raison de l'écoulement laminaire probable (petites dimensions, vitesse moyenne de l'ordre de 1 cm/s). Cependant, il est probable que les profils de pH ne sont visibles qu'à proximité de la cathode, c'est-à-dire dans une région où les profils paraboliques peuvent être linéarisés:

$$V(x) \approx \frac{2V_{max}}{L} x \qquad \text{(III-1)}$$

V(x) est la vitesse locale de la solution, V_{max} est la vitesse maximale et est égale à $2.V_{moy}$ (V_{moy} : Vitesse d'écoulement moyenne de l'électrolyte dans la cellule électrochimique) et L est la moitié de la distance séparant les deux électrodes, x est la distance par rapport à la surface de la cathode (dans la couche cinétique ou couche de réduction),

La concentration stationnaire des ions hydroxydes C = $[OH^-]$ est alors donnée par l'équation de bilan de matière en régime permanent faisant intervenir le flux diffusionnel et le terme de convection:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + V(x) \frac{dC}{dx} = 0 \qquad \text{(III-2)}$$

L'équation III-2 peut ainsi s'écrire :

$$\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{2V_{max}\,x}{LD}\frac{dC}{dx} = 0 \qquad \text{(III-3)}$$

Si on considère les deux conditions limites selon l'axe x suivantes :

x = 0 (à la surface de l'électrode) $\qquad y\ \frac{dC}{dx}\Big) = -\frac{i}{DF}$

x → ∞ (au sein de la solution) $\qquad y\ \frac{dC}{dx}\Big) = 0$

où i est la densité de courant et F la constante de Faraday. L'équation III-3 pourrait être résolue analytiquement si on définit Y= dC/dx pour donner :

$$Y = \frac{dC}{dx} = -\frac{i}{DF}exp\left(-\frac{V_{max}}{LD}x^2\right) \qquad \text{(III-4)}$$

L'intégration de l'équation III-4 a été effectuée avec la méthode des trapèzes avec un pas de x croissant selon une progression géométrique sur Excel pour un courant bien déterminé.

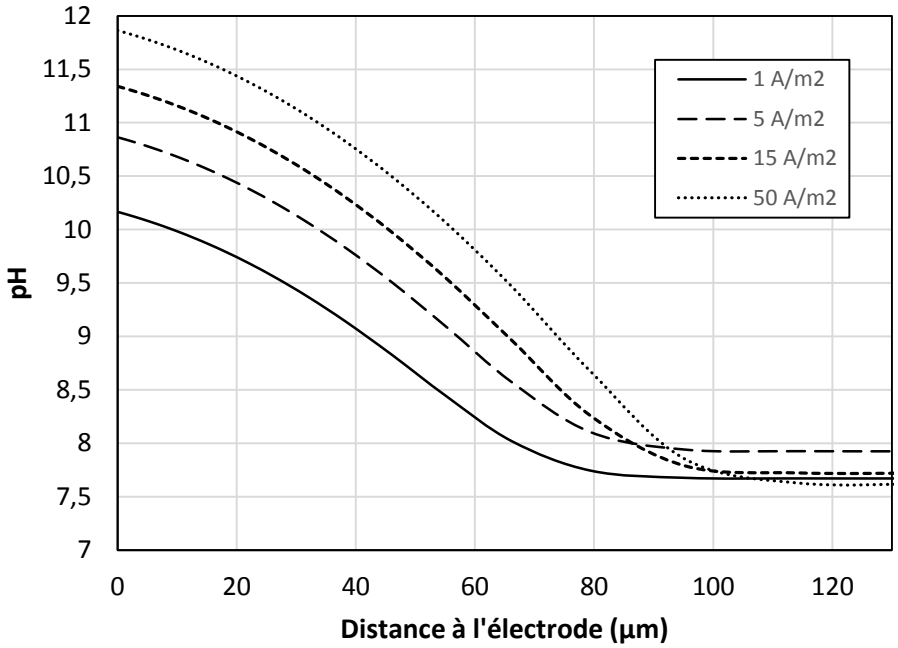


Figure 1 : Profil du pH dans la cellule d'EC (cas d'une eau pure)

Comme prévu, plus la densité de courant est élevée, plus le pH au voisinage de l'électrode est important (Figure III-1). De plus, conformément à la règle de transfert de masse en phase liquide, le gradient de concentration n'apparaît que dans un film de 100 µm. Dans cette

région, on peut vérifier que le profil parabolique de la vitesse peut être représenté par l'expression linéaire, ce qui valide l'approche faite. A partir des valeurs du pH atteintes à quelques dizaines de micromètres, on peut considérer que les cations métalliques peuvent former des hydroxydes neutres puis précipiter : cependant, l'équilibre entre le cation métallique M^{2+} et les hydroxydes n'a pas été pris en compte dans ces calculs. En présence de Al et d'autres cations métalliques, les niveaux de pH seraient vraisemblablement plus faibles que ceux prédits.

Résumé : La demande croissante en eau nécessite l'exploitation de certaines sources ferrugineuses. Cependant la présence du Fe(II) dissous induit des problèmes d'ordre esthétique et organoleptique. L'électrocoagulation (EC), en tant que procédé substitut de la méthode conventionnelle, a prouvé son efficacité pour l'élimination du fer. En revanche, le mécanisme de déferrisation par EC reste peu connu et non maitrisé. La difficulté de l'étudier provient de l'intervention simultanée de plusieurs phénomènes. Les travaux de cette thèse ont de ce fait pour objectif d'apporter une meilleure compréhension du mécanisme d'élimination du Fe(II) par EC. Ainsi, différentes méthodes d'élimination du fer et des techniques d'analyses du liquide et du solide ont été exploitées. Au moyen d'une unité à recirculation forcée de la solution avec des électrodes en aluminium, la technique d'EC parvient à éliminer 97% d'une solution de 25 mg/L du fer. La quantité optimale d'énergie est de 0,21 kWh/m^3. Des essais en milieu anoxique ont montré que la réduction du fer ionique par adsorption sur les flocs de $Al(OH)_3$ est faible (18%). Par oxydation-précipitation à pH 6,5, le $Al(OH)_3$ catalyse la réaction d'oxydation. Cet effet est plus prononcé en présence des ions chlorure qu'en ions sulfate. La spéciation associée à la modélisation cinétique ont permis d'apporter des explications sur le mode d'action de ces ions. Cependant, les expériences par EC en milieux anoxique et oxygéné montrent que la part de l'oxydation dans l'élimination du fer est négligeable pour les pH de travail. Les calculs thermodynamiques au voisinage des électrodes permettent de proposer la précipitation de $Fe(OH)_2$, comme mécanisme prédominant d'élimination du fer par EC. La présence des carbonates réduit la performance du système par la réduction de la précipitation de $Fe(OH)_2$ suite à la diminution du pH local et le Fe^{2+} libre par formation des complexes du Fe(II).

Abstract

Water scarcity in some areas requires the exploitation of some ferruginous sources. However, the presence of Fe(II) induces aesthetic and organoleptic problems. The electrocoagulation (EC), as an alternative process of the conventional method, proved its efficacy for iron removal. Nevertheless, the iron removal mechanism in EC process remains unstudied and still unclear. The simultaneous involvement of several phenomena makes difficulties to study the system. This thesis aims to provide a better understanding of the mechanism of Fe(II) removal by EC and to highlight the phenomena that are most likely. Thus, different methods of iron removal and liquid and solid analysis techniques have been used. By means of a forced recirculating unit, EC's technique with aluminum electrodes reduce the dissolved iron of 25 mg Fe(II)/L - solution by about 97% with an optimum energy amount of 0,21 kWh/m^3. Anoxic experiments showed that the reduction of ionic iron by adsorption on $Al(OH)_3$ flocs is negligible (18%). Oxidation-precipitation experiments showed that at work pH 6,5, $Al(OH)_3$ catalyzes the oxidation reaction. The catalytic effect is more pronounced in the presence of chloride ions than in sulfate ions. Fe(II)-speciation associated with kinetic modeling have allowed to explain of the mode by which these ions acts on the oxidation reaction kinetics. However, EC experiments in anoxic and oxygenated media show that the proportion of oxidation in iron removal is insignificant for work pH. Thermodynamic calculations allowed to propose the precipitation of $Fe(OH)_2$ in the vicinity of the cathode as the predominant mechanism of iron removal by EC. The presence of carbonates affects the performance of the process by reducing the precipitation of $Fe(OH)_2$; this was attributed to the decrease of the local pH and the free Fe(II) amount by Fe(II)-complexes formation.