



N° d'ordre:.....

N° de série:.....



République Algérienne Démocratique et populaire

**Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique**

Université Echahif Hamma Lakhdar - Eloued

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master académique en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Intitulé :

**Elimination des sels minéraux et des polluants
organiques des solutions aqueuses par des
procédés électrochimiques**

Soutenu le : 05/06/2023

Préparé par :

- M^{elle}. Zerzour Yakine
- M^{elle}. Mesbahi Zoubida

Devant le jury:

Pr. Ahmadi Ridha	Président	Université Echahid Hamma-Lakhdar, Eloued
Dr. Haddad Larbi	Examineur	Université Echahid Hamma-Lakhdar, Eloued
Dr. Mehellou Ahmed	Rapporteur	Université Echahid Hamma-Lakhdar, Eloued

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطبيق تقنية هجينة تجمع بين الكهرودياليز التقليدية (ED) و الأوكسدة الأنودية (OA) لمعالجة محلول يحتوي على الميثيل البرتقالي (MO) و ملح معدني ، مع التركيز بشكل خاص على منع انسداد الغشاء بواسطة الـMO.

أتاح تحليل IR-TF تحديد الاختلاف في التركيب الكيميائي لغشاء التبادل الأنيوني (MEA) بوضوح قبل الانسداد وبعده. أكد التحليل المورفولوجي و العنصري بواسطة SEM-EDX تكوين طبقة مهمة من PbO_2 على القطب Pb ، وأكد هذا التحليل أيضاً انسداد الـMEA بواسطة الـMO في حالة ED التقليدية مقارنة بـ ED-OA. في الواقع ، أدى استخدام قطب Pb/PbO_2 (كأنود) في خلية الـED إلى زيادة معدل تحلل الـMO بشكل كبير وبالتالي تقليل المقاومة الكهربائية للخلية. وهذا يؤدي كذلك إلى الحد من ظاهرة انسداد الـMEA و تكثيف إنتقال أيونات الملح المعدني.

بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت هذه الدراسة أيضاً أن زيادة كثافة التيار المطبق يزيد من كفاءة أكسدة الملوث العضوي (MO). يكون سير عملية تحلل الـMO على قطب Pb/PbO_2 في تقنية الـED-OA بنفس المعدل تقريباً ، مهما كان التركيز الابتدائي للـMO بين 5 و 75 mg.L^{-1} . يسمح الـpH الحمضي (بين 1.5 و 3) بالتحلل الكلي أو شبه الكلي للـMO. غير أنه عند $\text{pH} > 6.8$ ، تكون عملية تحلل الـMO أقل أهمية وتتراوح بين 83.5% و 77.4%. الزيادة في تركيز ملح الـ Na_2SO_4 تعزز من عملية تحلل الـMO عن طريق زيادة الناقلية الكهربائية للخلية.

الكلمات المفتاحية: كهرودياليز تقليدي ، أكسدة أنودية ، قطب Pb/PbO_2 ، الميثيل البرتقالي و تحلية المياه.

Résumé

Le but de cette étude est d'appliquer un procédé hybride couplant l'électrodialyse (ED) conventionnelle à l'oxydation anodique (OA) pour traiter une solution de méthyle orange (MO) et un sel minéral, tout en mettant un accent particulier sur la prévention de colmatage des membranes par le MO.

L'analyse IR-TF a permis d'identifier clairement la différence de composition chimique de la membrane échangeuse d'anions (MEA) avant et après colmatage. L'analyse morphologique et élémentaire par MEB-EDX a confirmé la formation d'une couche importante de PbO_2 sur la surface de l'électrode Pb. Cette analyse a confirmé également le colmatage de la MEA par le MO dans le cas de l'ED conventionnelle par rapport à l'ED-OA.

En effet, l'utilisation d'une électrode en Pb/ PbO_2 (comme anode) dans la cellule d'ED a permis d'augmenter significativement le taux de dégradation du MO et de diminuer par conséquent la résistance électrique de la cellule. Cela conduit alors à réduire le phénomène de colmatage de la MEA et d'intensifier le transfert des ions du sel minéral.

Par ailleurs, cette étude a montré également que l'augmentation de la densité du courant appliquée augmente le rendement d'oxydation du polluant organique (MO). Le processus de dégradation du MO sur une électrode Pb/ PbO_2 dans un procédé d'ED-OA soit approximativement de la même vitesse, quelque soit $C_{0(MO)}$ comprise entre 5 et 75 $mg.L^{-1}$. Les pHs acides (entre 1.5 et 3) permettent une dégradation totale ou quasi-totale du MO. Néanmoins, dans des pHs > 6.8 le processus de dégradation du MO soit moins important et varie entre 83.5 % et 77.4 %. L'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 favorise le processus de dégradation du MO en augmentant la conductivité électrique de la cellule.

Mots clés : Electrodialyse conventionnelle, Oxydation anodique, Electrode Pb/ PbO_2 , Méthyle orange et dessalement.

Remerciements

Avant tout, Nous remercierons d'abord **Allah** pour nous voir donné la force et le courage, la patience et la volonté pour élaborer ce travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur Monsieur **le docteur Mehellou Ahmed**, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour tous ses efforts, ses encouragements, ses précieuses orientations qu'il n'a cessé de prodiguer, c'est grâce à son infatigable dévouement que ce travail a pu être réalisé.

Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur **le professeur Ahmadi Ridha**, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur **le docteur Haddad Larbi** pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Nous remercions également tous les enseignants du Département de Chimie.

En fin nous serons vraiment reconnaissant en vue tous ceux qui nous ont aidé de près ou loin dans la réalisation de ce travail, sans oublier le personnel du laboratoire et surtout : 'Hafida', 'Kenza', 'Karima', et 'Mona'.

Sans oublier le remerciement de toute notre promotion de 2023.



Liste des abréviations et symboles

Symbole	Désignation
MO	Le méthyle orange
pKa	Une constante d'acidité
λ_{\max}	La longueur d'onde
pH	Le potentiel hydrogène
RO	Le produit organique oxydé
M	Un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber
I	La densité de courant
R	La résistance
U	La tension
OA	L'oxydation électrochimique
Z	La charge sur l'ion
F	La constante de faraday
O	Le débit de la solution d'alimentation
ΔC	Le changement de concentration de soluté
ξ	Le facteur d'utilisation actuel qui tient compte de l'efficacité énergétique
Q(théorique)éq	La quantité théorique d'équivalents transportés
N	Le nombre de cellules
I	L'intensité traversant les cellules
t	Le temps de traitement
r_f	Le rendement faradique
Q(réel)éq	La quantité réelle d'équivalents transportés
DCL	La densité de courant limite
ED	L'électrodialyse
EO	Électro-oxydation
MMO	Mixed Metal Oxide
BDD	Boron-doped diamond
EDR	Electrodialysis Reversal
DCO	La demande chimique en oxygène
LSI	L'indice de saturation de Langelier
INSG	Institut National des Sciences de Gestion

THM	Technische Hochschule Mittelhessen
MEC	La membrane échangeuse de cations
ATL	Le transport de l'aténolol
REDR	Reverse electrodialysis reactor
TCE	Total current efficiency
ERS	Flow rate of electrode rinsing solution
SD	sulfadiazine
TC	tétracycline
P et N	des nutriments
MEA	une membrane échangeuse d'anions
DMA	les drainages miniers acides
COT	Carbone Organique Total
APXPS	ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy
SOC	Solid oxide electrochemical cell
DFT	density functional theory
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ROC	Reverse osmosis concentrate
ORP	oxidation-reduction potential
CMX	cationic exchange membrane
AMX	anionic exchange membrane
MEI	Des membranes échangeuses d'ions
E.N.P.E.C	Entreprise nationale des produits d'électrochimie
MES	Matière en suspension
m	Masse
C	Concentration molaire
V	Volume molaire
M	Masse molaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV-Visible	Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
I	La fraction de l'intensité lumineuse qui passe à travers l'échantillon.
I_0	L'intensité du rayon incident
IR	L'infrarouge
ED	Electrodialyse

OA	Oxydation anodique
ED-OA	Electrodialyse assistée par oxydation anodique

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Structure des membranes homopolaires	13
Figure I.2	Fonctionnement d'une membrane bipolaire	14
Figure I.3	Protocole simple d'électrodialyse	15
Figure I.4	Représentation schématique du phénomène de polarisation de la concentration lors d'une déminéralisation dans une cellule d'électrodialyse	17
Figure II.1	Membrane : (a) échangeuse de cations CMX et (b) échangeuse d'anions AMX utilisées dans ce travail.	25
Figure II.2	(a) Méthyle orange et (b) sel de Na ₂ SO ₄ utilisés.	27
Figure II.3	Schéma représentatif de la cellule d'électrodialyse.	27
Figure II.4	Photographie de la cellule d'électrodialyse.	28
Figure II.5	Schéma représentatif de l'installation d'électrodialyse.	29
Figure II.6	Photographie de l'installation d'électrodialyse.	30
Figure II.7	Schéma du principe de l'électrodialyse conventionnelle réalisée.	30
Figure II.8	Schéma du principe de l'électrodialyse assistée par l'oxydation anodique.	31
Figure II.9	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	33
Figure II.10	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.	34
Figure II.11	Spectre d'absorption du méthyle orange dans le domaine UV-Visible.	35
Figure II.12	Solutions étalons du méthyle orange.	35
Figure II.13	Courbe d'étalonnage du méthyle orange.	36
Figure II.14	Appareil MEB utilisé.	37
Figure III.1	Images MEB de l'électrode Pb (a) avant et (b) après formation de la couche PbO ₂ .	40
Figure III.2	Spectre EDX de l'électrode Pb avant (a) et après (b) formation de la couche PbO ₂ .	40
Figure III.3	Images MEB de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.	41
Figure III.4	Spectre EDX de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.	42

Figure III.5	Spectre IR-TF de la membrane : (a) vierge, (b) utilisée en ED et (c) utilisée en ED-OA.	44
Figure III.6	Variation de la résistance électrique (R) de la cellule au cours du procédé d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	45
Figure III.7	Photographie de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.	46
Figure III.8	Variation de la concentration du MO dans le diluât au cours des procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	47
Figure III.9	Taux d'élimination du MO après 3h de procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	47
Figure III.10	Simulation des phénomènes mis en jeu dans les procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA.	48
Figure III.11	Variation de la résistance électrique (R) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électriques (i) appliquées. ($C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	50
Figure III.12	Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électriques (i) appliquées. ($C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	51
Figure III.13	Rendement d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électriques (i) appliquées. ($C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	51
Figure III.14	Variation de la résistance électrique (R) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	53
Figure III.15	Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	54
Figure III.16	Variation de C/C_0 du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	54
Figure III.17	Taux d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	55
Figure III.18	Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différents pH de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$)	56

Figure III.19	Taux d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différents pH de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$)	57
Figure III.20	Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4). ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)	59
Figure III.21	Taux d'élimination du MO au cours du procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4). ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)	59

Liste des tableaux

Tableau n°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Classification tinctoriale des colorants organiques.	06
Tableau I.2	Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthylorange	07
Tableau I.3	Couleurs de l'indicateur méthyle orange.	8
Tableau II.1	Caractéristiques physico-chimiques MEIs.	25
Tableau II.2	Produits chimiques.	26
Tableau III.1	Pourcentage atomique des éléments chimiques constituant la structure superficielle de l'électrode Pb.	41
Tableau III.2	Pourcentage atomique des éléments chimiques constituant la structure superficielle de la membrane anionique.	43
Tableau III.3	Résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule au cours du procédé d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(Na_2SO_4)} = 1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	46
Tableau III.4	La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(Na_2SO_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)	53
Tableau III.5	La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différents pH initial de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(Na_2SO_4)} = 0.1 \text{ N}$)	56
Tableau III.6	La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4). ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(MO)} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)	58

Sommaire

Résumé

Remerciements

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale **01**

Chapitre I : Etude bibliographiques

I.1 Pollution par les colorants	03
I.1.1 Impact des colorants sur l'environnement et la santé	03
I.1.1.1 L'environnement	03
I.1.1.2 La santé	03
I.1.2 Les colorants Organiques	04
I.1.2.1 Définition	04
I.1.2.2 Classification des colorants	04
I.1.2.2.1 Les colorants naturels	04
I.1.2.2.2 Les colorants synthétiques	05
I.1.3 L'Orange de méthyle	07
I.1.3.1 Définition	07
I.1.3.2 Couleurs de l'indicateur méthyle orange	08
I.2 Procédé d'oxydation anodique	08
I.2.1 Principe de fonctionnement	08
I.2.2 Oxydation anodique directe	08
I.2.2 Oxydation anodique indirecte	09
I.2.3 Facteurs influençant le traitement par oxydation électrochimique	10
I.2.3.1 Types d'électrodes	10
I.2.3.2 Ecart entre les électrodes	10
I.2.3.3 Densité de courant appliquée	10
I.2.3.4 Type d'électrolyte	11
I.2.3.5 Concentration du polluant	11
I.2.4 Avantages et inconvénients de l'oxydation électrochimique	11
I.3 Les membranes échangeuses d'ions	12
I.3.1 Les membranes monofonctionnelles "homopolaire"	13
I.3.2 Les membranes bifonctionnelles "bipolaire"	13

I.4 Procédé d'électrodialyse	14
I.4.1 Définition	14
I.4.2 Principe de fonctionnement d'électrodialyse	14
I.4.3 Propriétés de l'électrodialyse	15
I.4.3.1 Les avantages et les inconvénients	15
I.4.3.2 Limites de l'électrodialyse	16
I.4.3.3 Rendement faradique	16
I.4.3.4 Polarisation de concentration	17
I.4.3.5 Colmatage des membranes	17
I.4.3.6 Le vieillissement des membranes	17
I.4.4 Applications de l'électrodialyse	19
I.5 Analyse bibliographique sur les travaux de recherche couplant l'électrodialyse à l'oxydation anodique	19

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyse

Introduction	25
II.1 Matériaux et produits	25
II.1.1 Membranes échangeuses d'ions	25
II.1.2 Prétraitement des membranes échangeuses d'ions	26
II.1.3 Régénération des membranes	26
II.1.4 Produits chimiques	26
II.1.5 Solutions à étudier	26
II.2 Montages et protocoles expérimentaux	27
II.2.1 Cellule d'ED et d'ED-OA	27
II.2.2 Installation d'électrodialyse et d'électrodialyse couplée à l'oxydation anodique	28
II.2.3 Principe de fonctionnement des procédés utilisés	30
II.2.3.1 Electrolyse conventionnelle (ED)	30
II.2.3.2 Electrolyse couplée à l'oxydation anodique sur électrode en Pb/PbO ₂	31
II.3 Préparation de l'électrode Pb/PbO ₂ .	32
II.4 Méthodes d'analyse et de caractérisation	33
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	33
II.4.2 Spectrophotométrie UV-Visible (Colorimétrie)	33
II.4.2.1 Principe	33
II.4.2.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) du MO	35

II.4.2.3 Courbe d'étalonnage pour le dosage du méthyle orange	35
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
II.4.3.1 Principe de la technique	36
II.4.3.2 Appareil et démarches opératoires	37
II.5 Expressions des résultats expérimentaux	37
II.5.1 Concentration moyenne du MO dans le diluât	37
III.5.2 Taux d'élimination	37
III.5.3 Résistance électrique de la cellule	38

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction	39
III.1 Caractérisation de la membrane échangeuse d'anions et de l'électrode Pb/PbO ₂	39
III.1.1 Analyse morphologique et élémentaire de la surface de l'électrode Pb/PbO ₂	39
III.1.2 Analyse morphologique et élémentaire de la surface de la membrane	41
III.1.3 Analyse de la membrane par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF)	43
III.2 Efficacité de l'introduction de l'OA à l'ED conventionnelle	45
III.3 Influence de quelques paramètres opératoires sur le procédé d'ED assistée par l'OA (ED-OA)	49
III.3.1 Influence de la densité du courant	49
III.3.2 Influence de la concentration initiale du MO dans la solution à traiter	52
III.3.3 Influence du pH de la solution à traiter	55
III.3.4 Influence de la concentration du sel minéral (Na ₂ SO ₄)	57
<i>Conclusion générale</i>	60
<i>Références bibliographiques</i>	62

Introduction générale

Ces dernières années, la richesse en eau a été confrontée à de graves défis et problèmes qui affecteront négativement la vie de tous les organismes vivants en raison de la surexploitation de l'eau [1]. Selon le rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau en 2021 de l'UNESCO, l'utilisation mondiale de l'eau douce a été multipliée par six au cours des 100 dernières années [2]. Avec la mauvaise qualité croissante de l'eau due aux pollutions et aux changements climatiques, le développement industriel a entraîné également la pollution d'énormes masses d'eau, par exemple en 2012, l'eau des rivières polluée dans les pays en développement a causé la mort de plus 800000 individus [1]. Cela montre l'importance d'accélérer les études et les recherches s'occupant au traitement des eaux contaminées et d'essayer de trouver des solutions avant qu'il ne soit trop tard.

Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont l'un des polluants les plus importants en raison des énormes quantités d'eau propre consommées dans ce processus et de sa transformation en effluent rejetés. Où la quantité de colorants produits annuellement était estimée à 7×10^5 tonnes par an [3]. Parmi les polluants de l'eau les plus importants, nous trouvons les colorants organiques, qui sont des composés organiques naturels ou synthétiques [4, 5].

L'industrie textile est considérée parmi les principales sources de pollution d'eaux en raison des énormes quantités d'eau propre consommées dans ce processus et de leur transformation en effluent pollués par les colorants. La quantité de colorants produits annuellement dans ce secteur industriel était estimée à 7×10^5 tonnes par an [3]. Parmi les colorants rejetés dans les eaux usées, nous trouvons les colorants organiques, qui sont dans la plus part des cas difficilement biodégradable [4].

La technologie d'électrodialyse est l'une des technologies de pointe utilisées dans la purification et le traitement des eaux contaminée, mais elle se heurte à des obstacles, dont le plus important est le colmatage des membranes ionique résultant du dépôt de grosses molécules à la surface ou à l'intérieur de la membrane. Ce colmatage entraîne par conséquence une augmentation significative de la résistance membranaire qu'est capable à réduire l'efficacité du procédé par l'empêchement du transfert des espèces ioniques et augmenter également la consommation énergétique. Pour cela il a été intéressant de chercher des solutions fiables et garanties pour réduire ce problème de colmatage. Parmi

les solutions envisagées, le couplage du procédé d'électrodialyse aux autres techniques de traitement [6].

Cette étude s'est appuyée sur la combinaison du procédé d'électrodialyse (ED) à l'oxydation anodique (OA) dont l'objectif est diminuer le colmatage des membranes ioniques par la matière organique lors d'un processus de dessalement d'une eau saline. L'exemple de composé organique étudié est le méthyle orange, qui est considéré comme polluant nocif très utilisé et le sel minéral à dessaler est le sulfate de sodium Na_2SO_4 . L'OA est réalisée sur une électrode de type dioxyde de métal (MO_2) qu'est dans ce cas est une électrode en PbO_2 . Ce type d'électrode est largement adoptée dans les processus de dégradation des composés organiques tels que les colorants. L'un des objectifs du travail est de montrer en premier lieu l'efficacité du couplage de l'ED à l'OA, ensuite, d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant et du sel minéral, l'intensité du courant appliquée et le pH.

En conséquence, ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre, porte une revue bibliographique sur la pollution des eaux par les colorants, et un aperçu général sur les techniques d'ED et d'OA et leur couplage.
- Les différents protocoles expérimentaux et les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans ce travail seront présentés dans le second chapitre.
- Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1 Pollution par les colorants

La présence de polluants organiques résultant d'activités humaines industrielles tels que les sous-produits chimiquement actifs des installations industrielles, qui sont rejetés dans les cours d'eau sans traitement et le plus important de ces composés sont les colorants organiques qui est largement utilisé dans l'impression, l'alimentation, les cosmétiques et les produits cliniques en raison de sa stabilité chimique de sa synthèse facile et de son changement de couleur [1].

La présence de ces composés dans l'eau peut entraîner des modifications physiques, chimiques ou biologiques de sa nature [2]. Ce changement constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère d'autant plus qu'ils sont très stables et ont une long durée d'effet, et cela peut aussi affecter les populations humaines animale qui consomment les eaux non traitées [3].

I.1.1 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

I.1.1.1 L'environnement [4]

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de (6-10 g/l), en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.1.1.2 La santé [5]

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.

- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.1.2 Les colorants Organiques:

I.1.2.1 Définition [6, 7]

Les colorants organiques sont des composés aromatiques insaturés capables d'absorber les rayons lumineux dans le domaine de la lumière visible (380-800nm), ses molécules contiennent des groupes appelés chromophores qui sont chargés de convertir la couleur blanche en une couleur colorée par réflexion sur le corps ou par transmission ou diffusion par absorption sélectif énergétique, c'est un groupe d'atomes qui portent au moins une double liaison et forme une chaîne conjuguée avec le reste de la molécule, et d'autres groupements appelés oxochromes qui ont un caractère acide ou basique qui intensifient la couleur et la fixent efficacement sur les supports traités.

I.1.2.2 Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques

I.1.2.2.1 Les colorants naturels [8-10]

Depuis long temps, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge) ...etc. la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale (des plantes, des arbres, des lichens), ou bien d'origine animale (insectes comme le kermès et la cochenille), (mollusques comme la pourpre), ou bien dans les micro-organismes ils existe deux types de base de colorants naturels.

A. Les colorants à mordant : ses molécules sont caractérisées par des fonctions hydroxyles , souvent en position voisine des groupes cétoniques , ce qui conduit à la formation des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium , de fer , d'étain , de zinc et de chrome . ce complexe se développe au sein des fibres pour former le pigment solide .la gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans ce type.

B. Les colorants de cuve : ils sont insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve.

I.1.2.2.2 Les colorants synthétiques : [11]

Il résulte d'une série de réactions chimiques à partir d'une matière première telle que le benzène produit par distillation du charbon, en remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux ou certains éléments, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final (4), les colorants synthétiques sont classés de deux manières :

A. Classification chimique:

A.1. Colorants azoïques : il se caractérise par la présence dans la molécule d'un groupe azoïque (-N=N-) qui relie deux anneaux de benzène. [12]

A.2. Colorants triphénylméthane : c'est un hydrocarbure avec trois cycles phényle attachés à un carbone central. [13]

A.3. Colorants nitrosé et nitrosatide : sa structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2^-) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons (OH, NH_2 ...). [14]

A.4. Colorants indigo : son nom dérive de sa couleur, ils sont utilisés comme colorants textiles et comme additif dans les produits pharmaceutiques et la confiserie, ainsi que dans le diagnostic médical. [15]

A.5. Colorants xanthine : ces composés forment des dérivés de la fluorescéine, utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression. [16]

A. 6. Colorants rouge Congo : sa formule chimique est ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), il est utilisé dans les tissus et a donné un grand succès dans la coloration des cellules de la muqueuse gastrique. [17]

A.7. Colorants au bleu de méthylène : il est couramment utilisé dans de nombreuses activités industrielles, telles que la teinture du cuir, du papier, des textiles, du bois, de la soie et des plastiques, des denrées alimentaires et des médicaments. [18]

A.8. Colorants anthraquinoniques : sa formule générale est dérivée de l'anthracène, il est utilisé pour colorer les fibres de polyester, l'acétate et le triacétate de cellulose, et les chromophores qu'il contient sont un noyau ionique qui peut se lier avec des

groupes hydroxyle ou amine, et parmi ces colorants : Rouge bazathran, Vert bazathran, Bleu bazathran. [19]

B. Classification tinctoriale : [20]

Tableau I.1: Classification tinctoriale des colorants organiques.

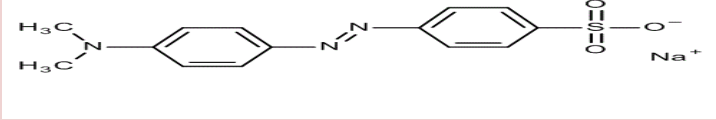
Colorant	Définition
Les colorants acides (anioniques)	Contient des groupements sulfonâtes ou carboxylates (-SO ₃ , -COOH), présente une grande affinité grâce à les liaisons ioniques formées entre colorant et les fibres.
Les colorants basiques (cationiques)	Contient des groupements aminés quaternaire ou parfois un atome oxygène ou soufre. les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.
Les colorants directs	Contient une longue structure moléculaire Plane, contient des groupes des solubilisations Telle que des groupes acides sulfoniques ou Carboxyliques ionisés en solution aqueuse.
Les colorants réactifs	Ils forment des liaisons chimiques solide, stable et covalent avec les fonctions hydroxyle de cellulose et les font NH ₂ et NH de polyamide difficile à les cassées.
Les colorants dispersés	L'affinité entre le colorant et les fibres est due à la Formation de trois types d'interactions : liaisons hydrogène, force van der Waals, interaction Dipole/dipole.

I.1.3 L'Orange de méthyle

I.1.3.1 Définition [21]

Le méthyle orange (MO), autrement appelé l'hélianthine, ou encore orange de méthyle, est un colorant de forme cristaux orange. C'est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). La modification du système conjugué par la prolongation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$, Na^+ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondent est $NH_2-Phen-(N=N-Phen-SO_3^-/NH_2^+-Phen-N-NH-Phen-SO_3^-)$. Le pKa de ce couple est 3,39).

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthylorange

Nom	Sodum;4-((4-(diméthylamino)phényl)diazenyl)benzenesulfonate
Structure	
Nom Chimique	l'orange de méthyle ; 547-58-0;orangeIII;Gold orange ; Eniaméthyl Orange ; Helianthine
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Mass Molaire	327,334 g/mol
PKa	3,39
λ max	A pH acid λ max=505nm A pH basique λ max=465nm

I.1.3.2 Couleurs de l'indicateur méthyle orange : [21]

Tableau I.3: Couleurs de l'indicateur méthyle orange.

Indicateur	Couleur (acide)	Transition (approximativement)	Couleur (base)
Méthyle orange	Rouge	3.1 à 4.4	Jaune

I.2 Procédé d'oxydation anodique

I.2.1 Principe de fonctionnement [22]

L'oxydation anodique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'anode par oxydation de l'eau, elle est très efficace pour traiter la pollution organique de l'eau en raison de sa dépendance principalement au transfert d'électrons et à l'échange d'ions. Cela se manifeste dans le traitement des déchets liquides toxiques contenant du cyanure, ainsi que la récupération des métaux lourds par reflux cathodique, et surtout, la purification des eaux colorées par l'oxydation anodique des colorants organiques.

En outre, l'oxydation anodique est une méthode capable de dégrader efficacement les composés récalcitrants, elle permet aussi la transformation des composés toxiques en CO₂ et H₂O. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.

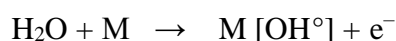
I.2.2 Oxydation anodique directe [23]

Cette technologie permet de purifier l'eau par effet direct du courant électrique, en oxydant les particules de matière organique lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt; Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr...etc.) sont, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules des polluants organiques.

L'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non ou moins toxiques et biodégradables, ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables, l'oxydation anodique direct s'effectue généralement en deux étapes :

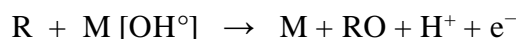
Étape 1: décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M.

Réaction : 1:



Étape 2 : oxydation de produits organiques R par les radicaux OH°

Réaction : 2:



(M) : un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) : le produit organique oxydé.

1.2.2 Oxydation anodique indirecte [24]

Parfois, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- , I^-), ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que: HClO , HBrO , IOH , I_3 , H_2O_2 .

L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux. L'efficacité bactéricide de ces oxydants dépend de leur capacité à traverser la membrane bactérienne. Les membranes bactériennes seraient plus perméables aux formes moléculaires qu'aux formes ioniques. Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO^- et BrO^- . Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique, deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées, ces oxydants bactéricides permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées.

I.2.3 Facteurs influençant le traitement par oxydation électrochimique : [25]

L'efficacité de cette technique dépend de plusieurs facteurs :

I.2.3.1 Types d'électrodes

Le choix du type d'électrode est très important, car ce dernier affecte grandement la sélectivité et l'efficacité du procédé, une électrode doit avoir les critères suivants :

- Une stabilité physique et chimique élevée et donc une forte résistance à la corrosion.
- Une conductivité électrique élevée.
- La présence d'une activité catalytique.
- Un faible rapport entre le coût et la durée de vie.
- Forte surtension en oxygène, afin de produire une concentration des radicaux hydroxyles relativement élevée.
- D'autres critères comme le type de substrat, la méthode de déposition ainsi que le type de dopant s'il existe sont importants à souligner.

I.2.3.2 Ecart entre les électrodes

Compte tenu de la loi d'Ohm (équation 1), le choix de la distance entre les électrodes est important, car à intensité de courant (I) constante, augmenter la distance entre les électrodes signifie augmenter la résistance (R), donc la tension (U) augmente également. Dans le but de minimiser le coût du traitement, qui est lié au voltage, la distance entre les électrodes doit être minimale, mais appropriée afin d'éviter les coupes circuits.

$$U = R \times I$$

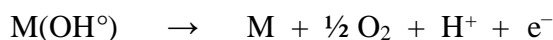
I.2.3.3 Densité de courant appliquée

Sachez que le rapport entre l'intensité de courant et la surface de l'électrode, est le facteur le plus important car il affecte la cinétique et le coût du procédé et l'augmente. Une augmentation de la densité du courant provoque une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles produits à l'anode.



L'augmentation de la densité du courant au-dessus d'une valeur optimale diminue l'efficacité de la dégradation et peut dans certains cas ne pas avoir un effet sur la

dégradation, comme l'augmentation de la densité de courant provoque la génération de gaz O₂ à la surface des sites actifs et donc réduit l'analyse du polluant.



Dans certains cas, une diminution de la densité du courant au cours du temps peut être observée. Cela est du soit à l'empoisonnement des électrodes par les intermédiaires d'oxydation soit à l'épuisement des composés organiques à proximité des électrodes suite à la diminution du transfert de masse. Le choix de l'intensité dans un procédé électrochimique est donc crucial puisqu'il contrôle l'efficacité et le cout du procédé.

I.2.3.4 Type d'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle très important dans le processus, car il détermine son efficacité, car de nombreux types des sels peuvent être utilisés, tels que : Na₂SO₄, NaCl, NaBr, NaNO₃. L'augmentation de la concentration d'électrolyte permet ce qui suit :

- L'amélioration de la conductivité de la solution et donc la diminution de la tension.
- La formation d'oxydants assez puissants impliqués dans la dégradation des composés organiques.

I.2.3.5 Concentration du polluant

La concentration et la nature du polluant organique jouent un rôle très important dans l'efficacité du procédé. Dans certains cas, l'augmentation de la concentration du polluant est suivie par l'amélioration de sa vitesse de dégradation. En effet, la probabilité de rencontre molécule-électrode est d'autant plus élevée que la concentration du polluant cible augmente. Cependant, à partir d'une certaine concentration, la vitesse de dégradation baisse suite à une compétition entre les composés organiques ciblés et les sous-produits pour les radicaux hydroxyles générés à l'anode.

I.2.4 Avantages et inconvénients de l'oxydation électrochimique [26]

Elle présente plusieurs avantages :

- C'est une technique non polluante au cours de laquelle l'ajout de réactifs chimiques n'est pas nécessaire.

- La versatilité, dans ce cas, le procédé d'OA peut traiter plusieurs types de polluants comme les effluents textiles, les effluents pharmaceutiques, les effluents d'industries pétrolières etc.
- La possibilité d'opérer à température et à pression ambiantes.
- La facilité d'automatisation.
- L'OA permet de transformer les composés organiques toxiques en produits biodégradables.
- Elle peut être couplé à d'autres techniques biologiques, chimiques ou électrochimiques pour mesurer l'efficacité épuratoire d'un effluent donné.
- Elle peut être utilisée comme étant un traitement tertiaire ou comme étant un prétraitement précédent un procédé biologique.

L'inconvénient majeur de l'OA est sa consommation énergétique élevée qui conduit à l'augmentation de son cout de traitement. Afin de remédier à ce problème, la solution à traiter doit être suffisamment conductrice. Cependant, dans certains cas les effluents à traiter ne possèdent pas suffisamment de conductivité ce qui rend l'ajout d'électrolyte nécessaire pour le bon fonctionnement du procédé.

- La formation de composés organochlorés au cours de l'OA suit à l'utilisation des ions Cl^- pendant l'oxydation indirecte peut présenter aussi un grand inconvénient.
- L'encrassement des électrodes suit à la formation de couches à la surface présente un obstacle au cours du traitement, par conséquent, un nettoyage régulier doit être effectué afin d'éviter ce genre de problèmes.
- La diminution de l'efficacité du courant au cours du temps ainsi que la présence des réactions parasites limitent dans certains cas l'utilisation de l'OA.

I.3 Les membranes échangeuses d'ions [27]

Les membranes ioniques sont constituées d'un matériau macromoléculaire portant des groupes ionisables, elle contient des ions fixes, solidaires du squelette, électriquement neutralisés par des charges mobiles de signe opposé appelés les contre-ions. Ces derniers sont positifs dans le cas d'une membrane cationique et négatifs pour une anionique. Les contre-ions s'échangent avec les électrolytes fixés sur la membrane en la traversant tandis que les ions de même signe que les groupes ioniques appelés Co-ions sont repoussés par la force électrostatique. C'est ce mécanisme qui détermine la sélectivité des membranes.

I.3.1 Les membranes monofonctionnelles "homopolaire" [28]:

Ce type de membrane contient d'un seul site échangeur d'ion : elle peut être cationique ou anionique:

- Les membranes cationiques contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement : SO_3^- , COO^- , AsO_3^- , HPO_2^- .
- Les membranes anioniques contiennent des groupes fonctionnelles chargés positivement : NH_3^+ , RNH_2^+ , R_3N^+ , R_3P^+ , R_2S^+ .

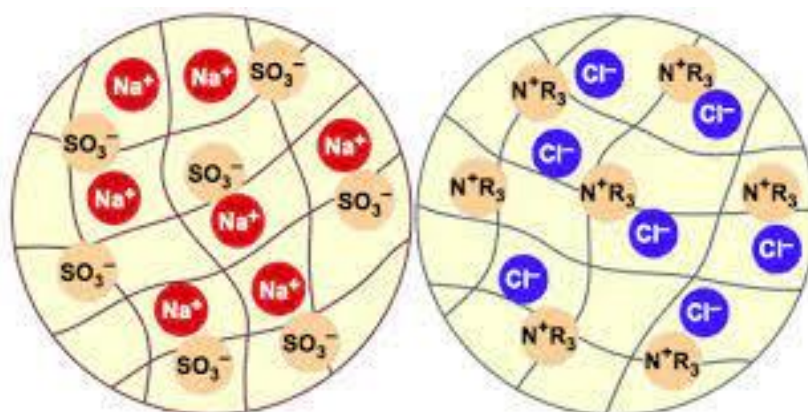


Figure I.1 : Structure des membranes homopolaires

I.3.2 Les membranes bifonctionnelles "bipolaire" [28]:

Elles portent des sites chargés positivement et des sites chargés négativement ; on distingue :

- a. **Membranes mosaïques:** ce sont des échangeurs hétérogènes constitués d'une juxtaposition de sites chargés positivement et négativement perpendiculaire au plan de la membrane.
- b. **Membranes amphotères :** les groupements fonctionnels positifs et négatifs sont entremêlés à l'échelle moléculaire.
- c. **Membranes bipolaires "bifonctionnelles" :** ce dernier résulte de la fusion de deux membranes opposées en fonction , et ils sont très similaires de l'application à laquelle sont employées : la dissociation des molécules d'eau en protons (H^+) et ions hydroxyles (OH^-) sous l'effet d'un champ électrique dans le but de leur

recombinaison avec les anions et les cations pour obtenir les acides et les bases à partir d'un sel .

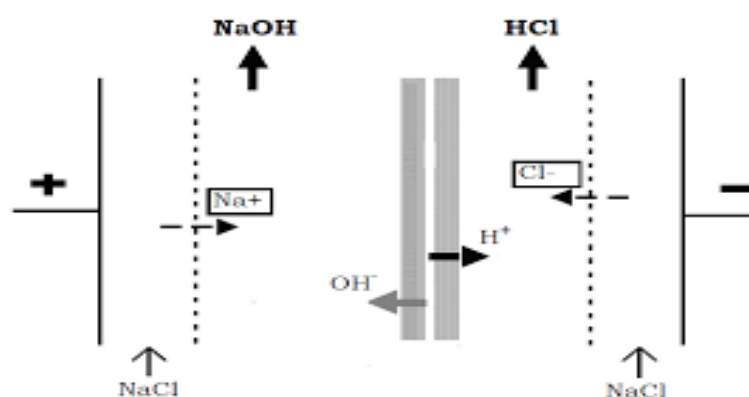


Figure I.2 : Fonctionnement d'une membrane bipolaire

I.4 Procédé d'électrodialyse

I.4.1 Définition [29]

Cette technique est définie comme la transmission d'ions à travers des membranes appelées : membranes échangeuses d'ions, sous l'effet d'un champ électrique. Elle permet de purifier, concentrer et déminéraliser. Elle est utilisée principalement dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique, de chimie fine pour la purification de molécules organiques et pour la production d'eau potable.

I.4.2 Principe de fonctionnement d'électrodialyse [30]

L'objectif principal de ce processus est l'élimination des sels de la solution aqueuse en faisant passer une solution aqueuse à travers une membrane échangeuse d'ions. La cellule est divisée en compartiments en plaçant une membrane échangeuse d'anions et de cations entre deux électrodes faisant office de cathode et d'anode, le courant continu appliqué entre deux électrodes. Considérons que la solution d'alimentation contenant du chlorure de sodium passe par le système et se concentre sur un compartiment. Les cations traversent la membrane échangeuse de cations et les anions sont limités, l'anion ne peut traverser que

la membrane échangeuse d'anions qui limite le passage des cations .la concentration de sels diminue dans ce compartiment mais il continue d'augmenter dans le compartiment adjacent .Ainsi, la concentration en sel diminue dans le compartiment alternatifs et augmente dans le reste. L'eau dessalée et la saumure concentrée sortent des compartiments adjacents.

Le potentiel électrique appliqué agit comme force motrice pour le processus. L'électrodialyse est préféré l'orsque la concentration de sel est faible et est considéré comme un processus économe en énergie, l'exigence de courant électrique dépend du nombre d'ions transportés à travers la membrane échangeuse d'ions.

$$\text{Courant électrique requis} = Z \times F \times Q \times (\Delta C / \epsilon)$$

Z : charge sur l'ion ; F: constante de faraday ; Q: débit de la solution d'alimentation

ΔC : changement de concentration de soluté; ϵ : facteur d'utilisation actuel qui tient compte de l'efficacité énergétique.

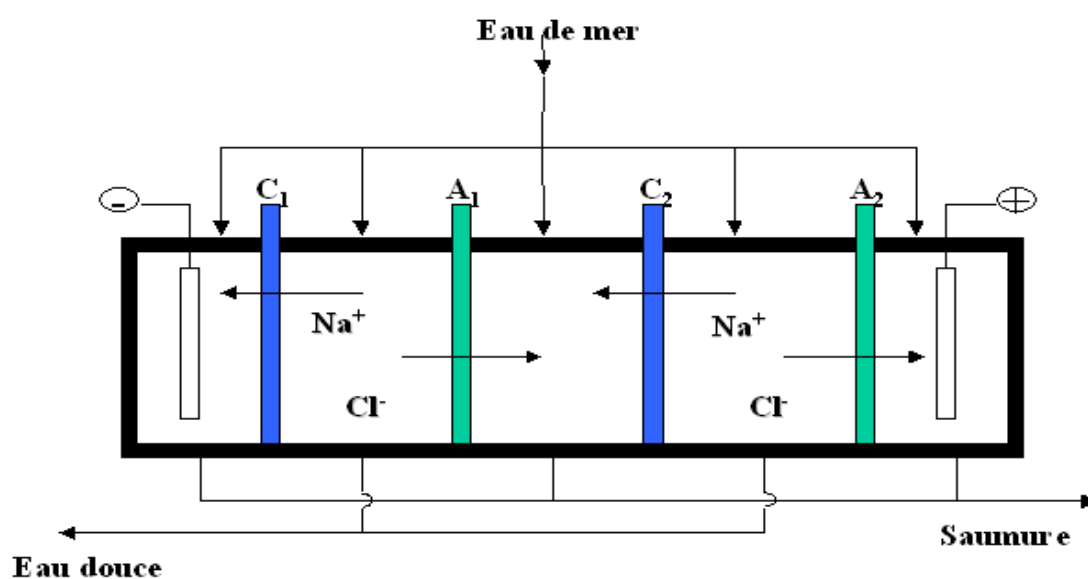


Figure I.3 : Protocole simple d'électrodialyse [30].

I.4.3 Propriétés de l'électrodialyse

I.4.3.1 Les avantages et les inconvénients [31]

- Un procédé économe en énergie qui ne nécessite pas d'énergie élevée à des concentrations moyennes.

- Fonctionne de manière simple et faible grâce à un design automatisé sur patins qui fonctionne en continu ou par conséquence.
- Consommation de petites quantités de produits chimiques.
- Les sels issus du processus de dessalement peuvent être récupérés afin qu'ils ne soient pas perdus et que leur nature chimique ne change pas.

Parmi les inconvénients de la technique on peut citer :

- L'apparition de fuites électriques au niveau des membranes peut réduire l'efficacité du procédé.
- Le mouvement long et contenu des ions à travers les membranes provoque une augmentation de la résistance électrique et réduit son efficacité, ce qui nécessite son renouvellement continu.
- Le dessalement total de l'eau de mer nécessite de répéter le processus plusieurs fois, car le taux de dessalement à un moment donné est de 45%.

I.4.3.2 Limites de l'électrodialyse [32]

Il faut bien comprendre les processus de transport associés à l'électrodialyse des éléments chargés issus du courant électrique, considérés comme les principaux responsables de ces limitations :

I.4.3.3 Rendement faradique [33]

Il est possible de calculer la quantité théorique d'équivalents transférés de la solution à traiter (diluée) à la solution concentrée, car cette dernière est proportionnelle au nombre de cellules comprises dans l'empilement, l'intensité de courant et au temps de traitement :

$$Q_{(\text{théorique})\text{éq}} = N \times I \times (t/F)$$

Q (théorique) éq: La quantité théorique d'équivalents transportés.

N: Le nombre de cellules.

I : L'intensité traversant les cellules (A).

t : Le temps de traitement (s).

F : Constante de Faraday (9650 C.éq⁻¹)

I.4.3.4 Polarisation de concentration [33]

Les espèces s'accumulent progressivement sur la membrane jusqu'à atteindre un équilibre entre le flux résultant du gradient de courant et le flux de diffusion en sens inverse sous l'effet du gradient de concentration.

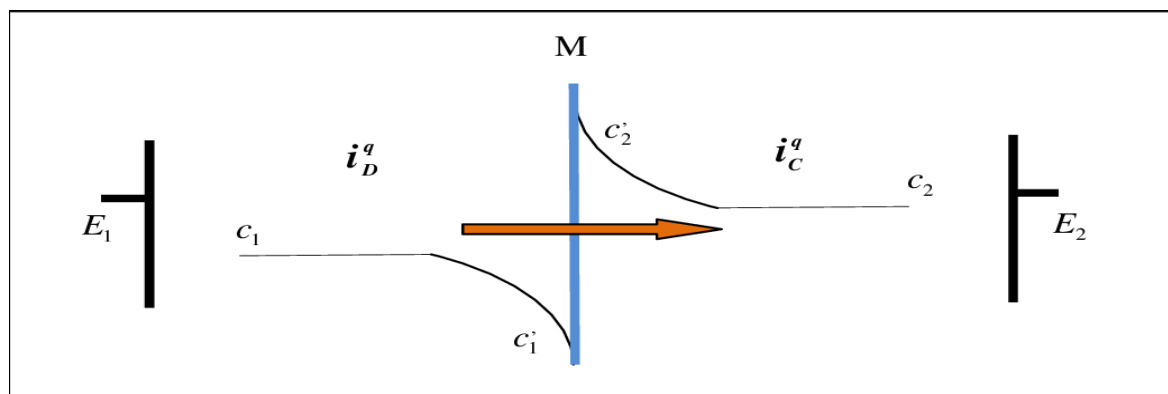


Figure I.4: Représentation schématique du phénomène de polarisation de la concentration lors d'une déminéralisation dans une cellule d'électrodialyse

I.4.3.5 Colmatage des membranes [34]

En général, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des matières organiques chargées négativement, et les membranes échangeuses de cations sont colmatées par des matières inorganiques présentes dans l'eau, en raison de leur grande taille par rapport aux pores des membranes. Les polluants organiques présents dans l'eau sont chargés négativement et se déposent donc sur des membranes anioniques. Ce colmatage entraîne trois problèmes importants :

- Augmentation de la résistance cellulaire électrique, ce qui entraîne une diminution de passage du courant électrique.
- La sélectivité des membranes diminue, ce qui réduit le passage des ions à travers elles.
- Enfin et surtout, l'occlusion totale de la membrane pour qu'elle redevienne inutilisable.

I.4.3.6 Le vieillissement des membranes :

Après 1000 ou 2000 heures d'utilisation, les membranes échangeuses d'ions perdent leur efficacité, car leur résistance mécanique devient très faible, ce qui peut leur arriver une dégradation [34]. Le vieillissement physique des polymères, qui est considéré comme la

cause du vieillissement des membranes en générale, est du au fait que les régions amorphes ou semi-cristallines sont mises en vitrification en un certain temps sous un gradient de température important.

- Electrolyse est la séparation des ions par différences de transport en solution et dans les membranes. La polarisation se traduit par le changement de la valeur de la différence de potentiel (d.d.p) d'équilibre de la cellule, qui est équivalent à la surtension de concentration.
- L'électrolyse ne doit pas être appliquée aux composants ioniques entre les deux seuils de concentration minimum et maximum pour éviter la cristallisation ou une grande résistance ohmique. Il ne faut pas essayer de dépasser la valeur des courants limites.
- La densité de courant limite (DCL) est la première valeur à laquelle le courant est limité par la diffusion dans la couche limite. Une fois atteinte, la concentration des ions à la surface des membranes en contact avec le diluât devient proche de zéro. La DCL est proportionnelle à la concentration d'ions dans le diluât et au coefficient de transposition masse. Lorsque la DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est causée par une augmentation de la résistance électrique qui mène à une altération sévère du pH.
- La densité de courant est limitée par la concentration des ions dans la couche limite de la membrane. Lorsque les ions sont épuisés, un point est atteint où l'augmentation de la tension ne produit pas une augmentation proportionnelle de courant. Au-delà de la densité de courant limite le courant augmente à nouveau lorsque la tension augmente parce que l'eau est dissociée et le courant est transporté par des ions H^+ et OH^- .
- La valeur de la densité de courant limite dépend de la concentration des ions dans l'eau, la géométrie de la cellule et des conditions hydrodynamiques dans les canaux entre les membranes d'ED. Les membranes dans l'électrolyseur sont séparées par une grille entrecroisée, et la largeur de l'espacement détermine la largeur du canal. La densité du courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration des ions dans l'eau et la diminution de la couche limite de lu

membrane. L'augmentation de vitesse d'écoulement provoque une diminution de la couche limite et une augmentation de la densité de courant de limitation.[34]

I.4.4 Applications de l'électrodialyse [34]

- **Traitement de l'eau et des effluents** : le dessalement de l'eau de mer et production d'eau potable, et grâce à ce processus peut bénéficier des sels récupérés
- **Agroalimentaire**: production d'acides organiques, déminéralisation de lactosérum en vue de la valorisation des protéines, stabilisation tartrique du vin, l'ajustement de pH des vins et jus des fruits.
- **Chimie fine et pharmacie** : purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de pénicilline, préparation de solutions isotoniques, production de vitamine C, production d'acides organiques.

I.5 Analyse bibliographique sur les travaux de recherche couplant l'électrodialyse à l'oxydation anodique

Nouveau procédé intégré d'électrodialyse/électro-oxydation pour la dégradation efficace de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

Ce travail présente une nouvelle approche de la technologie de traitement des eaux usées qui consiste en un procédé d'électrodialyse/électro-oxydation, spécialement conçu pour permettre d'augmenter l'efficacité dans l'oxydation des polluants organiques ioniques contenus dans les déchets dilués. En ce qui concerne l'électrolyse conventionnelle, le polluant est simultanément concentré et oxydé, ce qui améliore les performances de la cellule en raison de la concentration plus élevée atteinte dans la proximité de l'anode. Une preuve de concept est testée avec l'ionique pesticide 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et les résultats montrent que l'efficacité de cette nouvelle technologie surmonte cette électrolyse de plus du double, quel que soit l'électrolyte de soutien utilisé (NaCl ou Na₂SO₄). De plus, le taux d'élimination du 2,4-D lors de l'utilisation de NaCl s'est avéré plus élevé. Efficace, en raison de la meilleure performance du matériau d'électrode sélectionné (DSA®) vers la formation de oxydants dans l'électrolyte de soutien du chlorure. Ces résultats ouvrent la voie pour surmonter

l'efficacité Limites des procédés de traitement électrochimique pour le traitement de solutions à faible concentration polluants ioniques. [35]

Intégration des procédés électrochimiques à l'électrodialyse inversion et électro-oxydation pour minimiser la DCO et la T-N à Installations de traitement des eaux usées des centrales électriques

De nouveaux procédés électrochimiques intégrant l'inversion de l'électrodialyse (EDR) et l'électro-oxydation ont été conçu comme un équipement de traitement de l'eau de pointe pour répondre aux spécifications les plus rigoureuses pour les Installation de traitement des eaux usées d'un système secondaire non radioactif. Des essais pilotes de ces procédés ont été effectués. Les eaux usées chimiques secondaires ont été traitées à l'aide d'EDR, et le concentré d'EDR a été rejeté dans la mer après avoir été purifié par un procédé d'électro-oxydation. D'après les résultats de l'analyse du produit EDR, il a été constaté qu'il est possible de réutiliser de l'eau contenant moins de 2 ppm de DCO et 8 ppm de T-N. La possibilité d'échelle la formation par carbonate de calcium a été considérée à partir de l'indice de Langelier (LSI). Dans le cas du processus EDR, la possibilité de formation d'échelle a été exclue parce que la valeur de l'INSG était inférieure à zéro. Encrassements tels que CaSO_4 , Mg(OH)_2 , Ca(OH)_2 , et CaCl_2 , cependant, ont été considérés comme les principales causes de turbidité et ont été identifiés sous forme de solides en suspension par analyse élémentaire et chromatographie ionique. Dans le processus d'électro-oxydation, la possibilité de formation de tartre par l'ajout d'hydroxyde de sodium a été déterminée. Il a également été constaté que le traitement électro-oxydatif conduit à la formation de sous-produits halogénés. Bien que les effluents soient déversés dans la mer, la toxicité possible de tels composés a une influence esthétique sur ceux qui résident à proximité le site. Parce que la valeur des THM a été déterminée comme étant comprise entre 6 et 29 ppb (le règlement sur les THM pour l'eau potable est inférieure à 100 ppb, alors que la réglementation pour les eaux usées n'a pas encore été établie), il a été s'est avéré être d'une quantité négligeable. Efficacité élevée d'élimination de la T-N et de la DCO (3,6 ppm DCO et 5,1 ppm T-N) a été principalement obtenue par le procédé électro-oxydatif par oxydation indirecte en vrac de l'hypochlorite. [36]

Atténuation de l'encrassement d'une membrane échangeuse d'anions par couplage de l'électrodialyse à l'oxydation anodique

L'encrassement des membranes réduit les performances des procédés membranaires. Dans ce travail, un couplage entre l'oxydation anodique et l'électrodialyse a été conçu et étudié pour prévenir et contrôler l'encrassement de la membrane échangeuse d'anions AMX pendant le processus d'électrodialyse. L'analyse de la surface de la membrane AMX par SEM, EDS et ATR-FTIR a révélé que la présence de dodécylbenzènesulfonate de sodium dans la solution entraînait l'encrassement de la membrane. L'encrassement a entraîné une augmentation de la résistance électrique de la membrane et une diminution du flux de transfert d'ions chlorure à travers la membrane. Il a été démontré que la combinaison de l'oxydation anodique et de l'électrodialyse réduit non seulement considérablement l'encrassement de la membrane AMX, mais élimine également un polluant organique persistant présent dans l'effluent à traiter. De plus, l'étude de l'effet de certains paramètres de fonctionnement sur l'encrassement de la membrane et la minéralisation de la solution a montré que l'augmentation de la densité de courant de l'oxydation anodique entraîne une diminution de la résistance électrique de la membrane et une amélioration de l'efficacité de la minéralisation. D'autre part, l'application d'une densité de courant de 40 mA cm^{-2} , pH naturel et Na_2SO_4 comme support électrolytique pendant 120 min d'électrodialyse a conduit à une augmentation de la résistance électrique de la membrane de seulement 1,23 fois et à une forte minéralisation de la solution (96 %) [37].

Dynamique du transport de l'aténolol dans une cellule d'électrodialyse: sorption membranaire et effets induits par le champ électrique

L'électro-oxydation s'est avérée être une technique efficace pour éliminer les produits pharmaceutiques de l'eau et des eaux usées. Cependant, la faible concentration de produits pharmaceutiques dans l'environnement affecte le processus, devenant un inconvénient qui nécessite une solution. Un nouveau système couplant électro-oxydation et électrodialyse a récemment été proposé pour l'élimination des micropolluants, car les interactions ioniques entre les micropolluants et les membranes échangeuses d'ions étaient déjà prouvées. Malgré cela, le transport de produits pharmaceutiques à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'application d'un champ électrique est encore flou

et sans chemin. Pour combler cette lacune, le transport de l'aténolol (ATL) dans des conditions de courant sous-limitantes et excessives a été évalué pour la première fois dans une cellule d'électrodialyse en tant qu'étape initiale de l'application du procédé hybride. Cette étude s'est concentrée sur l'interaction et le transport de l'ATL à travers la membrane échangeuse de cations (CEM), en tenant compte de l'aspect cationique ATL. Différentes densités de courant (5, 10, 15, 25 mA/cm²) ont été appliquées et des expériences d'absorption ionique ont été réalisées. Il a été constaté que le transport est principalement entraîné par ce paramètre : en appliquant 15 mA/cm², taux d'élimination de 98 % a été atteint, tandis qu'en appliquant 5 mA/cm², seulement 7 % de l'ATL a été éliminé. Une partie de l'ATL restée dans la structure CEM peut être désorbée en appliquant un champ électrique à polarité inverse. Cela se produit parce que l'ATL semble être lié par des interactions électrostatiques avec les groupes fonctionnels de la matrice CEM. Ainsi, un procédé hybride serait réalisable permettant de concentrer et de dégrader l'ATL simultanément, réduisant ainsi la consommation de produits chimiques, d'énergie, de processus unitaires, en plus des coûts opérationnels. [38]

Dégrader l'orange méthylique par un réacteur d'électrodialyse inverse couplé à des procédés électrochimiques d'oxydation directe et d'électro-fenton

Le réacteur d'électrodialyse inverse (REDR) dégrade les eaux usées en les couplant avec différentes méthodes de traitement. Dans l'article, les procédés d'oxydation anodique (AO) et d'électro-Fenton (EF) ont été adoptés dans REDR. Et les trois anodes différentes, le ruthénium et le dioxyde d'iridium (Ti / RuO₂-IrO₂), le dioxyde de plomb (Ti/PbO₂) et le diamant dopé au bore (BDD) ont été utilisés comme anode dans REDR. Les influences de la vitesse des fluides de travail, du débit de la solution de rinçage des électrodes (ERS) sur les performances de dégradation sous différentes anodes ont été déterminées et discutées. Les résultats ont indiqué que l'augmentation de la vitesse du fluide de travail et du débit ERS peut améliorer l'efficacité de l'élimination de la DCO. Et le Ti/PbO₂ présentait un effet de dégradation plus important que les autres électrodes. En outre, le document a étudié l'effet des conditions de fonctionnement sur l'efficacité totale du courant (TCE) et la consommation d'énergie (EC) du REDR lorsque trois anodes étaient utilisées. Les résultats ont montré que la croissance du débit ERS pourrait améliorer considérablement le TCE. Cependant, l'augmentation de la vitesse des fluides de travail et du débit ERS améliore également l'EC du système. Pendant ce temps, parmi les trois

anodes, la valeur du TCE pourrait atteindre la plus grande lorsque l'anode BDD a été adoptée en REDR sous le même courant de sortie. En outre, le système présentait une excellente efficacité économique par rapport aux autres procédés d'oxydation traditionnels [39]

Effet des ions chlorure sur l'électrodialyse et l'oxydation électrochimique simultanées du lixiviat mature des décharges

Dans cette étude, l'oxydation électrochimique (OE) a été appliquée comme prétraitement pour éliminer les contaminants organiques et a été simultanément combinée à l'électrodialyse (ED) pour éliminer les constituants ioniques, tels que l'ammonium et le phosphate. Plus la concentration de chlorure dans le lixiviat est élevée, plus l'efficacité d'élimination est élevée, sauf pour le phosphate total. L'élimination de la demande d'oxydation chimique (DCO) la plus élevée était de 86,2 % ($0,88 \text{ g W}^{-1} \text{ h}^{-1}$), à un pH initial du lixiviat de 7,85 avec l'ajout de 2 g L^{-1} de NaCl. De plus, dans les mêmes conditions, les éliminations d'ammonium, de phosphate total et de chlorure étaient respectivement de 85 % ($0,44 \text{ g W}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 89 % ($0,08 \text{ g W}^{-1} \text{ h}^{-1}$) et 83 % ($0,69 \text{ g W}^{-1} \text{ h}^{-1}$). [40]

Oxydation électrochimique in situ en électrodialyse pour l'élimination des antibiotiques lors de la récupération des nutriments du digestat de fumier de porc

Cette étude a proposé un nouveau système d'électrodialyse (ED), appelé anode-ED, qui peut utiliser l'anode de ED in situ pour éliminer électrochimiquement les antibiotiques lors de la récupération des nutriments (N et P) du digestat de fumier animal. En ce qui concerne la formation de sous-produits de désinfection, seulement $134 \mu\text{g/L}$ de trihalométhanes et $192 \mu\text{g/L}$ d'acides haloacétiques ont été détectés dans l'effluent en raison de la sorption membranaire, soit beaucoup moins que ceux générés lors de l'oxydation électrochimique conventionnelle et de la chloration des eaux usées. [41]

Traitement avancé des fongicides triazoles rejetés dans l'eau à l'échelle pilote par système intégré : oxydation électrochimique améliorée, filtre biologique aéré à flux ascendant et électrodialyse

Dans le cadre de ces travaux, un nouveau système intégré à l'échelle de l'usine pilote d'oxydation électrochimique, de filtre biologique aéré à flux ascendant et d'électrodialyse

a été étudié pour la réutilisation standard de haut niveau des fongicides triazoles rejetés. Les espèces cibles, y compris les contaminants N-hétérocycliques (tricyclazole, 1H-1,2,4-triazole et propiconazole) ont été éliminées à plus de 90% l'eau rejetée par ce procédé. L'effluent final a révélé une très faible concentration de DCO de 58,32 mg/L, un COT de 20,56 mg/L, une CE 50,48 h de $73,1 \pm 2,1$ %, ce qui correspond à une excellente élimination des espèces cibles de 94,19 % tricyclazole, de 1H-1,2,4-triazole à 90,11 % et de propiconazole à 100 %, de sel à > 99 % et un faible coût d'exploitation de 0,85 \$. [42]

Chapitre II :

**Protocoles expérimentaux
et méthodes d'analyse**

Introduction:

Dans ce chapitre, nous parlerons au début des différentes méthodes d'analyse et de caractérisation, des membranes échangeuses d'ions et des produits chimiques utilisés dans ce travail. Nous décrirons également en détail les dispositifs et les protocoles utilisés pour la préparation de l'électrode Pb/PbO₂ et pour réaliser ainsi les procédés d'ED et d'ED couplée à l'OA. A la fin nous citerons aussi les principales formules de calcul utilisées pour exprimer les résultats expérimentaux obtenus.

II.1 Matériaux et produits**II.1.1 Membranes échangeuses d'ions**

Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) utilisées dans ce travail sont la Neosepta CMX (Tokuyama Soda Co., Japan) pour l'échangeuses de cations, et la Neosepta AMX (Tokuyama Soda Co, Japan) pour l'échangeuses d'anions (**Figure II.1**). Les principales caractéristiques physico-chimiques des membranes sont présentées dans le **Tableau II.1**.

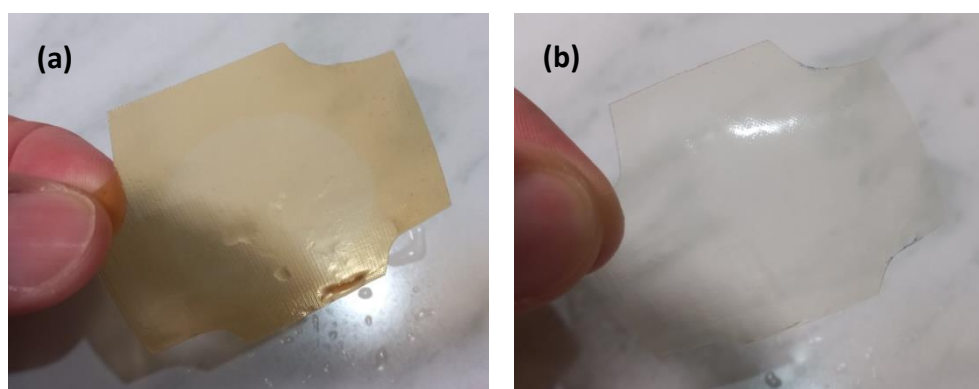


Figure II.1: Membrane : (a) échangeuse de cations CMX et (b) échangeuse d'anions AMX utilisées dans ce travail.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques MEIs [43, 44].

Caractéristiques	Neosepta AMX	Neosepta CMX
Code	AMX	CMX
Groupement fonctionnel	-NR ₃ ⁺	-SO ₃ ⁻
Capacité d'échange (méq.g ⁻¹)	1.4-1.7	1.5-1.8
Nombre de transport	> 0.98	> 0.98
Teneur en eau (%)	25-30	25-30
Epaisseur (mm)	0.12-0.18	0.14-0.20
Résistance électrique (Ω.cm ⁻²)	2.0-3.5	2.0-3.5

II.1.2 Prétraitement des membranes échangeuses d'ions

Avant leur utilisation, les MEIs utilisées ont été traités préalablement selon la procédure conventionnelle qui consiste à immerger ces matériaux dans une solution de NaOH (0.5 N) sous agitation pendant 24 h, et ensuite dans une solution de HCl (0.5 N) pendant la même durée. En fin ces MEI ont été bien lavés et conditionnés dans l'eau distillée [45].

II.1.3 Régénération des membranes

Après chaque expérience on met les membranes dans une solution NaCl à 0.5 M sous agitation pendant 24 h. Ensuite les membranes sont lavées à l'eau distillée.

II.1.4 Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont de qualité analytique. Le tableau II.2 illustre les produits utilisés et leurs marques. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau II.2: Produits chimiques.

Produit	Marque
NaCl	BIOCHEM
H ₂ SO ₄ (96 %)	VWR
HCl (37 %)	BIOCHEM
NaOH	SIGMA-ALDRICH
Na ₂ SO ₄ (99.9 %)	BIOCHEM
Acetone (100 %)	VWR
Méthyle orange (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S)	Alfa Aesar

II.1.5 Solutions à étudier

Le travail a été réalisé avec des solutions synthétiques diluées. La solution à étudier contenant en principe un mélange de méthyle orange comme polluant organique et du sel minéral Na₂SO₄. Cette solution a été préparée à partir de sels solides de ces substances (**Figure II.2**). Les concentrations étudiées varient de 5 à 75 mg.L⁻¹ pour le méthyle orange et de 0.05 à 0.4 N pour le Na₂SO₄.

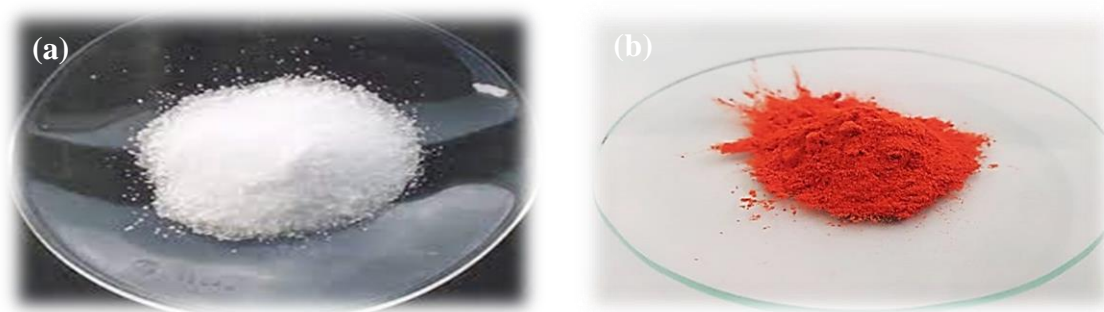


Figure II.2: (a) Méthyle orange et (b) sel de Na_2SO_4 utilisés.

II.2 Montages et protocoles expérimentaux

II.2.1 Cellule d'ED et d'ED-OA

Ce travail a été réalisé avec une cellule d'ED en plexiglas de forme circulaire fabriquée dans le laboratoire (**Figure II.3**). Cette cellule est constituée principalement de trois compartiments séparés par des MEAs et des MECs, la surface effective de chaque membrane est égale à 9.61 cm^2 qui est égale aussi à la surface des électrodes.

Tous les compartiments ont les mêmes dimensions, dont le rayon et l'épaisseur de chaque compartiment sont égales à 1.75 et 1.4 cm respectivement. En conséquence, le volume du compartiment est de 13.46 cm^3 .

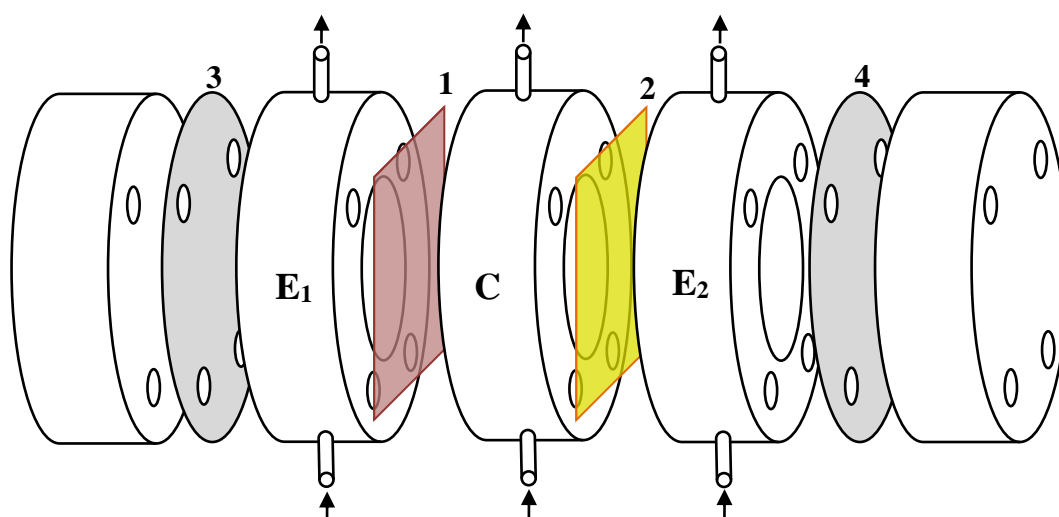


Figure II.3: Schéma représentatif de la cellule d'électrodialyse.

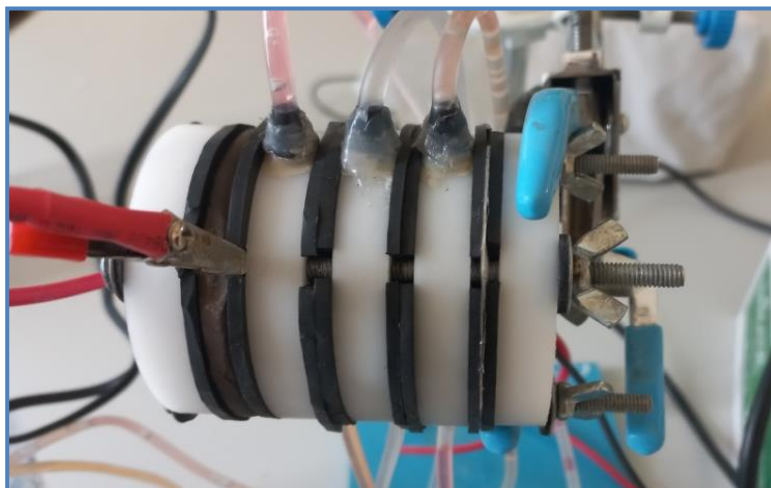


Figure II.4: Photographie de la cellule d'électrodialyse.

Cette cellule (**Figure II.3 et II.4**) est composée de deux compartiments latéraux appelés compartiments électrodes (compartiment anodique E_1 et cathodique E_2), et un compartiment central (C). 1 et 2 sont respectivement la MEC et la MEA. 3 et 4 sont des électrodes (cathode et anode) en Inox dans le cas de l'ED, tandis que la cathode est en Inox et l'anode est en Pb/PbO₂ dans le cas de l'ED assistée par l'OA. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints en caoutchouc et des boulons métalliques de serrage.

II.2.2 Installation d'électrodialyse et d'électrodialyse couplée à l'oxydation anodique

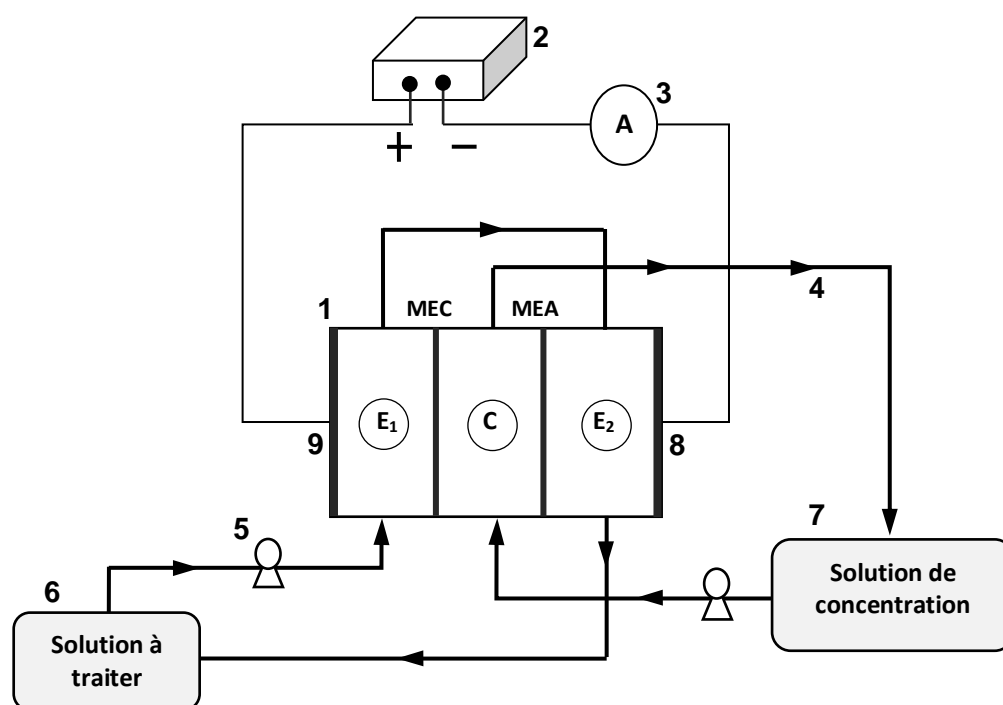
L'installation expérimentale ayant permis de réaliser les essais d'ED et d'ED-OA est représentée schématiquement sur la **Figure II.5** photographiquement dans la **Figure II.6**.

La solution à traiter circule successivement dans les deux compartiments latéraux de la cellule en circuit fermé. Elle passe d'abord dans le compartiment anodique et ensuite elle traverse le compartiment cathodique avant qu'elle soit retournée dans le même récipient (en circuit fermé) où des prélèvements réguliers sont effectués. Dans le compartiment central circule également 250 mL d'une solution de H₂SO₄ à 0.1 M en mode de circuit fermé. Des prélèvements de cette solution receveur ont été effectués à la fin de chaque expérience pour déterminer la concentration des ions et de la matière organique transférés.

Le débit d'alimentation des compartiments latéraux (anodique E_1 et cathodique E_2) par la solution à traiter est fixé à 45 mL.min⁻¹ pour toutes les expériences, alors que le débit de

circulation du compartiment central (C) est de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les autres paramètres opératoires étudiés et leurs valeurs appliquées dans les expériences d'ED, ou d'ED-OA seront cités en détaille dans la partie résultats et discussion.

Les paramètres opératoires étudiés et leurs valeurs appliquées dans les expériences d'ED conventionnelle et d'ED-OA, ont été choisis par rapport aux valeurs généralement utilisées par plusieurs de chercheurs [46, 47].



(1): Cellule d'ED; (2): Alimentation électrique; (3): Ampèremètre; (4): Tuyaux de passage des solutions; (5): Pompes péristaltiques; (6): Récipient contenant la solution à traiter; (7): Récipient contenant la solution de concentration; (8): Electrode (cathode) en Inox; (9): Electrode (anode) en Inox dans le cas de l'ED conventionnelle et en Pb/PbO₂ dans le cas de l'ED assistée par l'OA.

Figure II.5: Schéma représentatif de l'installation d'électrodialyse.

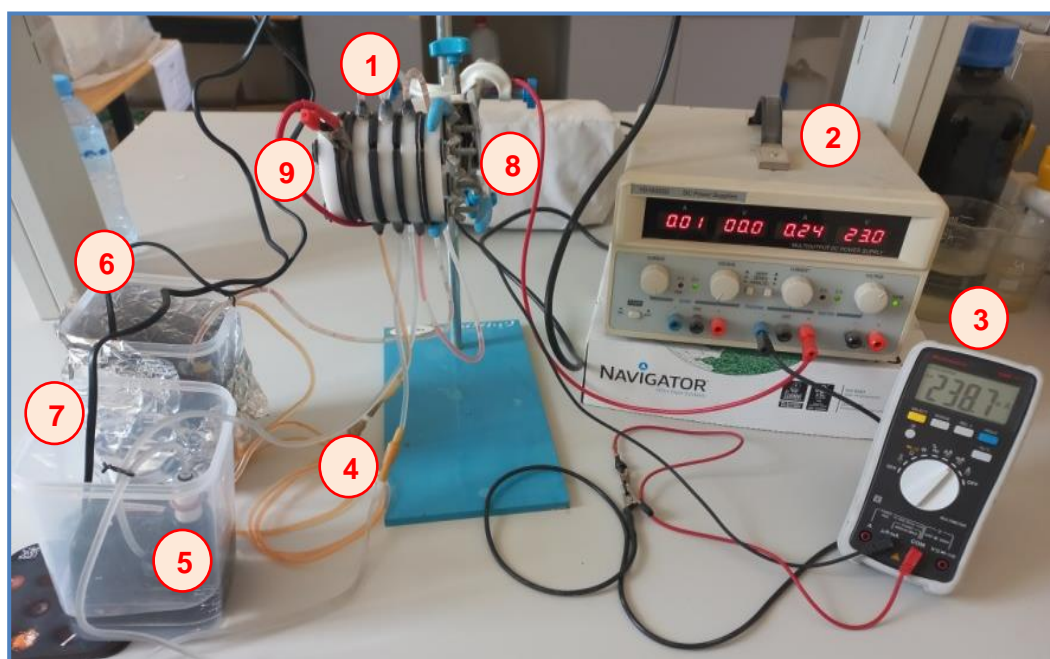


Figure II.6: Photographie de l'installation d'électrodialyse.

II.2.3 Principe de fonctionnement des procédés utilisés

II.2.3.1 Electrolyse conventionnelle (ED)

Le principe de ce procédé est représenté schématiquement sur la suivante :

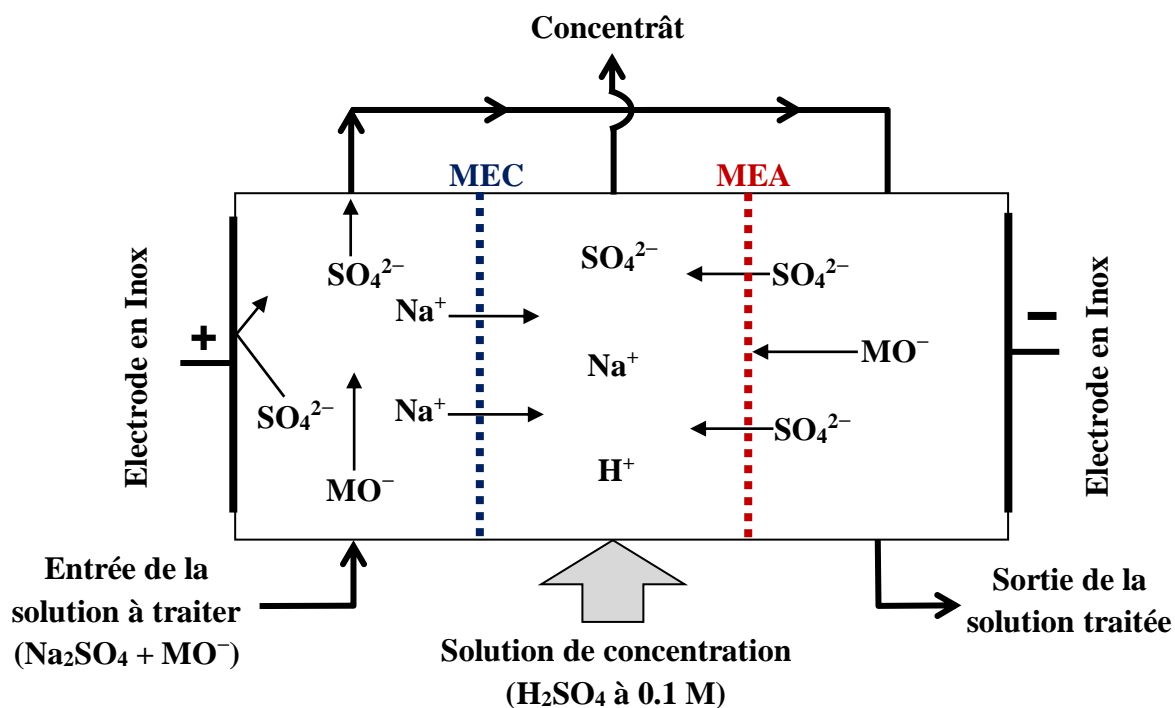


Figure II.7: Schéma du principe de l'électrodialyse conventionnelle réalisée.

La solution à traiter qui circule dans les compartiments latéraux E_1 et E_2 (**Figure II.7**) subit à une élimination des ions du sel minéral (Na^+ et SO_4^{2-}) par transfert vers le compartiment central (compartiment de concentration) à travers les membranes cationique et anionique. Ce transfert des espèces ioniques se fait sous l'effet du champ électrique appliqué par les deux électrodes (anode et cathode). Cependant, la molécule anionique du composé organique (méthyle orange) ne peut pas traverser la membrane anionique à cause de sa taille moléculaire importante. L'accumulation des molécules du composé organique sur et/ou dans la membrane provoque son colmatage au cours du procédé d'ED conventionnelle. En présence de la matière organique dans la solution à traiter le procédé d'ED se heurte à un phénomène limitatif, se traduit par augmentation de la résistance membranaire et par conséquence diminution du rendement faradique.

II.2.3.2 Electrodialyse couplée à l'oxydation anodique sur électrode en Pb/PbO₂

Afin de palier à la limitation citée précédemment, la solution est de combiner ce procédé à un autre procédé efficace pour l'élimination préliminaire de la matière organique. Donc l'idée est d'introduire un phénomène d'oxydation électrochimique de la matière organique dans le procédé d'ED comme le montre le schéma suivant :

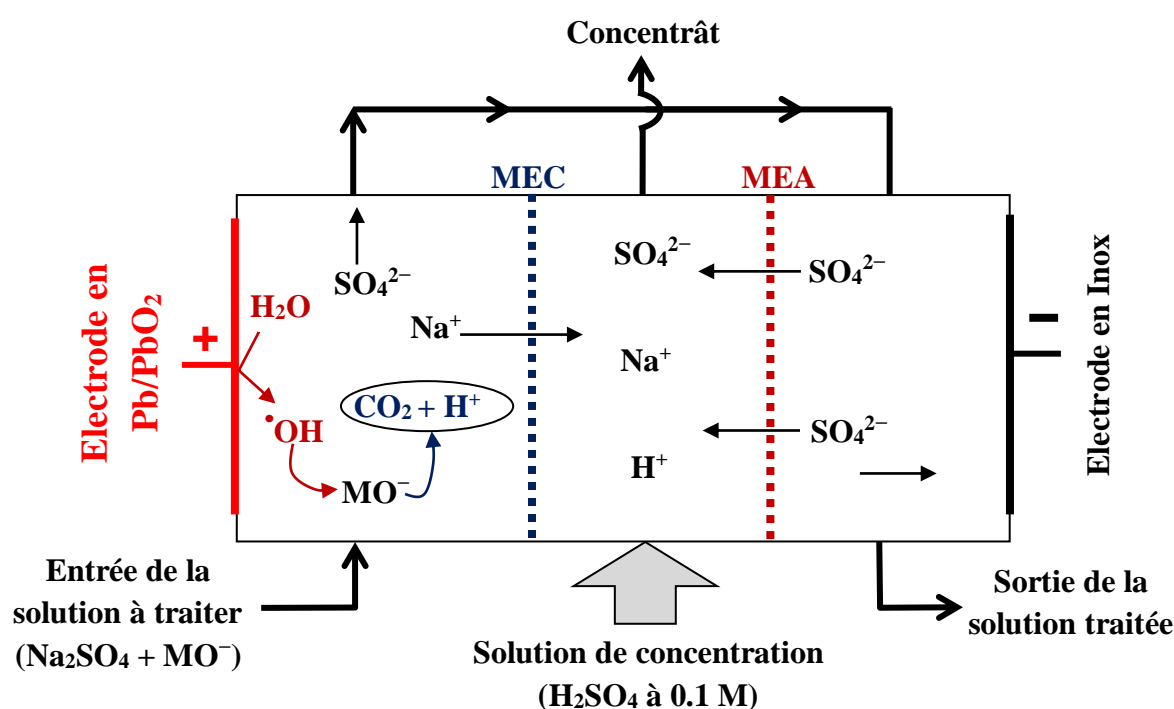


Figure II.8: Schéma du principe de l'électrodialyse assistée par l'oxydation anodique.

Le schéma de la **Figure II.8** montre le principe de du procédé d'ED couplée à l'oxydation anodique utilisée dans ce travail. L'oxydation du composé organique est réalisée sur une électrode en Pb/PbO₂.

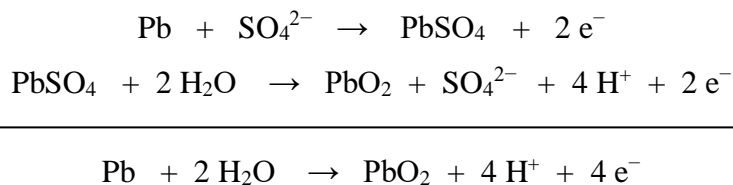
Lorsque la solution à traiter entre dans le compartiment anodique de la cellule il y a dans une première étape la production des radicaux hydroxyles ([•]OH) formé par réaction de H₂O (ou OH⁻) à la surface de l'anode. Le composé organique (MO) présent dans la solution sera attaqué par ces radicaux ([•]OH) qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode selon le mécanisme suivant :



Cette dégradation préliminaire de la matière organique permet de diminuer en continue sa concentration dans la solution à traiter et permet par conséquence de prévenir au colmatage de la membrane.

II.3 Préparation de l'électrode Pb/PbO₂.

Comme nous l'avons cité auparavant, l'oxydation anodique est réalisée sur une électrode de Pb/PbO₂. Cette électrode consiste en la formation d'un dépôt de dioxyde de plomb (PbO₂) sur une surface de plomb métallique (Pb) selon les réactions suivantes [48] :



Pour cela, une plaque de plomb sous forme de disque (rayon : 7 cm et épaisseur : 0.4 cm) a été d'abord rendue rugueuse pour augmenter l'adhérence du dépôt de PbO₂. Cette démarche est faite en soumettant la surface de l'électrode à une abrasion mécanique par des papiers sablés. Après nettoyage avec de l'acétone pour éliminer les particules de sable, la plaque a été traitée avec une solution alcaline d'un mélange de NaOH (50 g.L⁻¹) et de Na₂CO₃ (20 g.L⁻¹) pour éliminer toute matière organique dans la surface. Ensuite, elle a été traitée avec une solution d'acide sulfurique (2 g.L⁻¹) pour éliminer les oxydes éventuels. La méthode de traitement est citée en détail par [49].

Le dioxyde de plomb (PbO₂) a été déposé sur la plaque de plomb prétraité par anodisation électrochimique dans une solution d'acide sulfurique (0.86 M) à 25 °C en appliquant une

densité de courant anodique de 50 mA.cm^{-2} pendant 1 h. Une plaque en acier inoxydable a été utilisée comme cathode et la plaque de Pb comme anode, cette disposition a donné lieu à la formation d'un dépôt régulier et uniforme [50].

II.4 Méthodes d'analyse et de caractérisation

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans ce travail, les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un appareil Spectrometer Agilent Technologies Cary 630 FTIR (**Figure II.9**). Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons de membranes ont été rincés doucement avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès des solutions ensuite elles ont été séchées dans une étuve à air à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h.

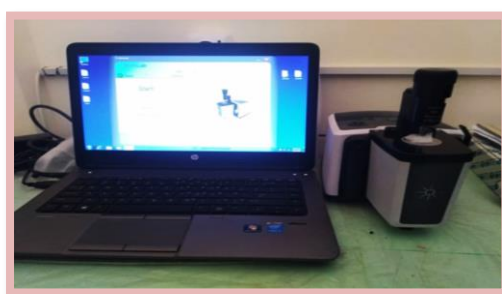


Figure II.9: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.4.2 Spectrophotométrie UV-Visible (Colorimétrie)

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

II.4.2.1 Principe

Le principe de la technique (**Figure II.10**) se résume en lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde (λ) donnée traverse une solution colorée, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration et de l'épaisseur de la solution.

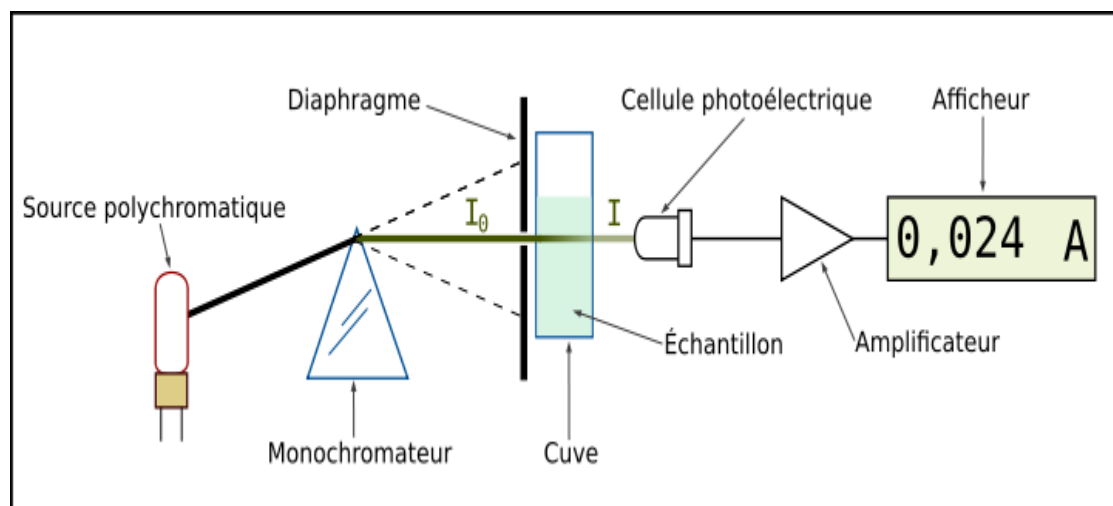


Figure II.10: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La spectrométrie d'absorption moléculaire fonctionne sur les mêmes principes que la spectrométrie d'absorption atomique, mais dans ce cas les substances absorbantes ne sont pas nébulisées. Pour des solutions diluées l'atténuation du faisceau incident est liée à la concentration par une relation exponentielle, qui s'appelle la loi de Beer-Lambert :

$$\log \frac{I}{I_0} = k \cdot l \cdot C$$

Où : I_0 : l'intensité de référence,

I : l'intensité d'analyse,

K : un facteur qui tient compte de la longueur d'onde de la lumière incident et de la surface utile des atomes pour intercepter les photons,

l : le chemin optique,

C : la concentration de l'élément dosé.

On définit la Transmission (T) comme le rapport des deux intensités lumineuses où $T = \frac{I}{I_0}$ et on l'exprime habituellement en pourcentage (%). On définit la Densité optique (D) comme le logarithme du rapport inverse : $D = \log \frac{I}{I_0}$

La spectrométrie d'absorption moléculaire (lumière visible ou UV) permet de doser de nombreux composés du moment que les molécules possèdent des liaisons multiples ou des paires d'électrons libres (substances colorées ou non-colorée). Cette technique est utilisée dans ce travail pour la détermination des concentrations du méthyle orange.

II.4.2.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) du MO

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) du MO est déterminée afin de l'utiliser dans les analyses de cette substance. Afin de déterminer la valeur de λ_{\max} , un volume de 1 ml a été prélevé de la solution mère du colorant et dilué un peu avec de l'eau distillée puis passé sur le spectromètre UV-Visible pour lire la valeur de λ_{\max} qu'est retrouvée fixée à 463 nm (**Figure II.11**).

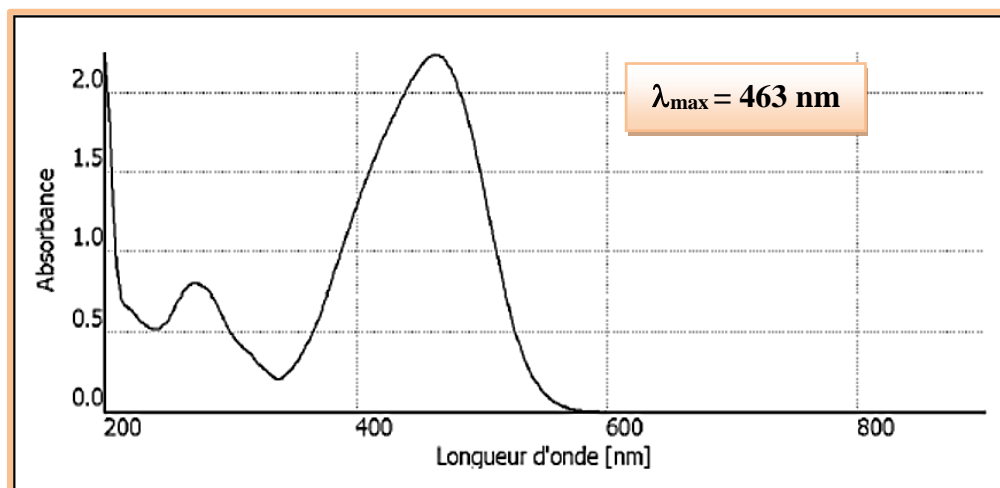


Figure II.11: Spectre d'absorption du méthyle orange dans le domaine UV-Visible.

II.4.2.3 Courbe d'étalonnage pour le dosage du méthyle orange

La courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions diluées de différentes concentrations préparées avec une grande précision (**Figure II.12**).



Figure II.12: Solutions étalons du méthyle orange.

En appliquant λ_{\max} déterminée précédemment, on effectue une analyse d'ordre croissant de différents échantillons des solutions étalons et on trace en suite la courbe linéaire $\text{Abs} = f(C)$ montrées sur la **Figure II.13**. L'équation de cette courbe est utilisée pour

déterminer la concentration de tout échantillon grâce à son absorbance lue sur le spectrophotomètre.

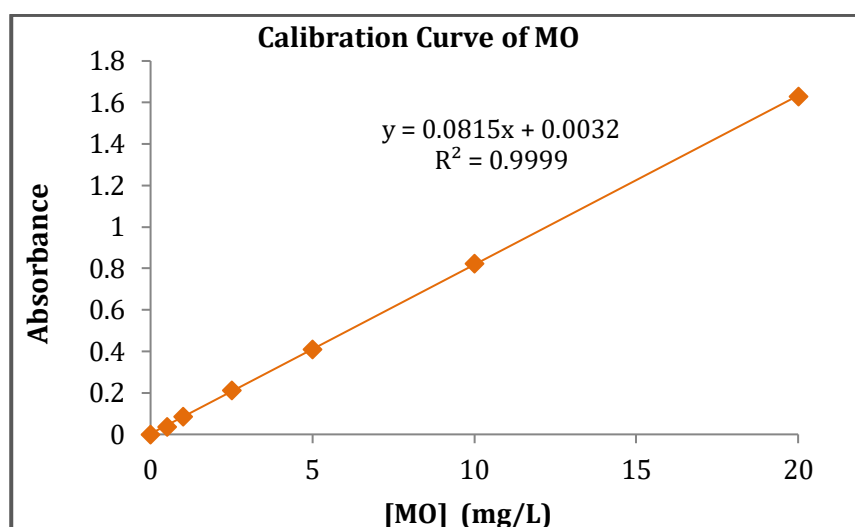


Figure II.13: Courbe d'étalonnage du méthyle orange.

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB):

Cette technique est utilisée pour connaître les composants de surface exacts des membranes échangeuses d'ions utilisées avant et après utilisation, ainsi que pour l'électrode Pb/PbO₂ avant et après déposition de la de PbO₂.

II.4.3.1 Principe de la technique

Dans cette technique, un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser et des électrons secondaires ou diffusés sont capturés et analysés par différents détecteurs selon le mode d'imagerie utilisé, ce qui donne une image tridimensionnelle de la surface acquise point par point. L'échantillon est attaqué avec un canon à électrons soumis à une tension d'accélération de 10 à 20 KV. Les électrons secondaires et diffusants générés par l'interaction se rétractent avec la surface des échantillons, il est de faible puissance et doit donc être relevé pour qu'il s'affiche.

Le phénomène de visualisation 3D observé sur le négatif s'explique par l'augmentation du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons à la surface de l'échantillon diminue. Cela signifie que le nombre d'électrons réfléchis augmente au niveau des bosses [51].

II.4.3.2 Appareil et démarches opératoires

Nous avons coupé des morceaux de membranes échangeuses d'ions anioniques vierge (non utilisée) et usagées, puis on les a séchés à 50 °C dans une étuve à air pendant 4 h. L'électrode Pb/PbO₂ est également coupée sous forme de petits morceaux. Le matériau (membrane ou électrode) à analyser est collé sur un support spécifique, ensuite entré dans l'appareil. La tension d'accélération des électrons appliquée lors de la prise des images est 10 KV et l'échelle de l'image est de 20 µm. L'appareil utilisé (**Figure II.14**) est de type Phenom Pro X Scanning Electron Microscope.

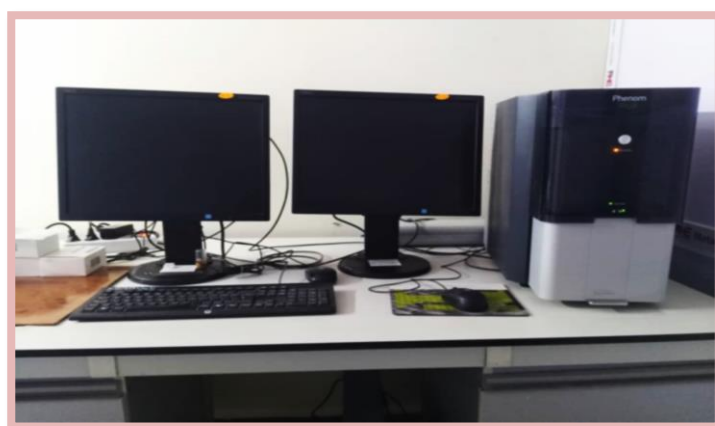


Figure II.14: Appareil MEB utilisé.

II.5 Expressions des résultats expérimentaux

II.5.1 Concentration moyenne du MO dans le diluât

La concentration moyenne, C^{moy} de MO est calculée pas l'expression simple suivante :

$$C_i^{moy} (mg.L^{-1}) = \frac{C_i^1 + C_i^2 + \dots + C_i^n}{n}$$

Où C_i^1 , C_i^2 et C_i^n : sont les concentrations variantes du MO dans le diluât, et n : est le nombre des concentrations analysées.

III.5.2 Taux d'élimination

Le taux d'élimination (T (%)), appelé également rendement d'élimination correspond à la quantité du composé organique dégradé par rapport à la quantité initiale, et on l'exprime en pourcentage comme suit :

$$T(\%) = \frac{C_i^{init} - C_i^{moy}}{C_i^{init}} \times 100$$

C_i^{init} et C_i^{moy} : sont respectivement les concentrations initiale à l'entrée et moyenne à la sortie de la cellule.

III.5.3 Résistance électrique de la cellule

La résistance électrique de la cellule (R (ohm)), est déterminée en suivant la variation de la tension (U (V)) aux bornes de la cellule pendant le procédé. Elle est calculée par l'utilisation de la relation suivante :

$$R \text{ (ohm)} = \frac{U \text{ (V)}}{I \text{ (A)}}$$

U : la tension en volt.

I : l'intensité de courant électrique appliquée en Ampère.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction

Le but principal de l'association de l'OA à l'ED conventionnelle est de résoudre le problème de colmatage de la MEI par la matière organique lors du dessalement d'une eau saline, et d'intensifier le transfert de masse. Dans cette combinaison on s'attend à une dégradation par oxydation anodique de la matière organique sur une électrode de dioxyde de métal (MO_2) et à une migration des ions du sel minéral sous le champ électrique.

Dans ce chapitre on présentera les résultats d'une étude de traitement d'une solution aqueuse contenant du méthyle orange (MO) comme polluant organique et d'un sel minéral à dessaler qu'est le sulfate de sodium. Dans un premier temps, on présentera les résultats de caractérisation des membranes et des électrodes utilisées par MEB-EDX et IR-TF. Ensuite, on démontrera l'efficacité de l'introduction du procédé d'OA à l'ED conventionnelle pour prévenir au problème de colmatage des membranes et du faible passage des ions du sel minérale à travers la MEI. Dans une seconde étape on s'intéresse également à l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur les performances du nouveau procédé tels que la densité du courant, la concentration initiale du polluant organique et du sel minéral dans la solution à traiter et du pH.

Les résultats de cette étude sont analysés en termes d'évolution de la résistance électrique de la membrane échangeuse d'ions et de la concentration du polluant organique dans le diluât durant les procédés. En outre, les efficacités des procédés est analysée en termes de taux d'élimination du polluant organique en fin des expériences.

III.1 Caractérisation de la membrane échangeuse d'anions et de l'électrode Pb/PbO_2

III.1.1 Analyse morphologique et élémentaire de la surface de l'électrode Pb/PbO_2

Les images morphologiques l'électrode avant et après formation d'une de PbO_2 ont été observées par MEB. Cette caractérisation nous permet d'avoir une information qualitative et/ou quantitative sur la surface du matériau, et permet également de donner un aperçu général sur les propriétés physiques de la surface telles que l'épaisseur de la couche déposé et sa densité ou sa porosité.

Les micrographies électroniques de l'électrode Pb avant déposition de PbO_2 (**Figure III.1a**) montrent une surface de faible homogénéité et elle contient des grosses cavités. Cependant, l'image (**b**) de l'électrode Pb/PbO_2 montre une surface peu répartie de

manière homogène mais également des cavités régulières peuvent être remarquées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Barbari, K., (2019) [52].

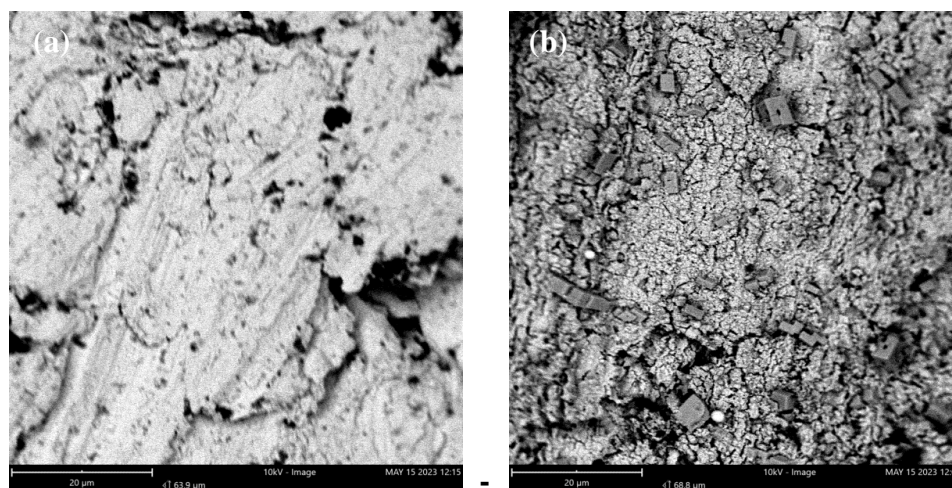


Figure III.1: Images MEB de l'électrode Pb (a) avant et (b) après formation de la couche PbO₂.

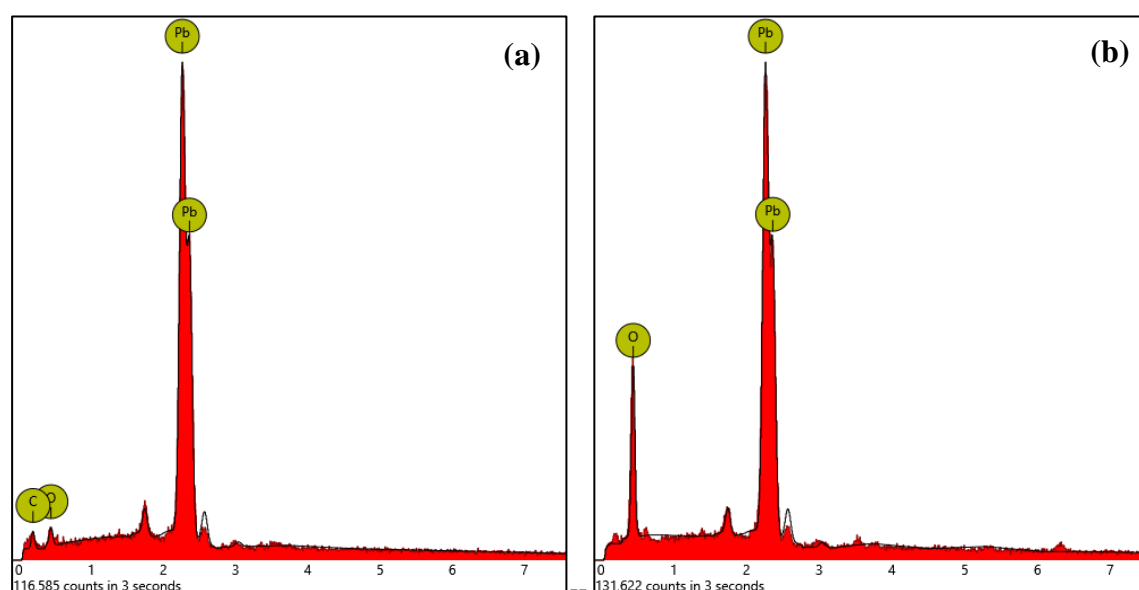


Figure III.2: Spectre EDX de l'électrode Pb avant (a) et après (b) formation de la couche PbO₂.

Les résultats de l'analyse élémentaire EDX présentés dans la **Figure III.2** et le **Tableau III.1** montrent les différentes proportions des éléments chimiques constituant la surface de l'électrode Pb et Pb/PbO₂. De ces résultats il est constaté que la surface de l'électrode

Pb/PbO₂ contient un pourcentage important de l'élément oxygène (O) (60.55 %) par rapport à celle contenu sur l'électrode Pb (20.67 %), ce qui montre bien la formation d'une couche importante de dioxyde de plomb (PbO₂). Nous remarquons également que l'électrode Pb (avant déposition de PbO₂) contient une certaine quantité de carbone (C) (12.03 %), qui ne se voit pas dans le cas de l'électrode Pb/PbO₂. Ce carbone peut être couvert par la nouvelle couche de PbO₂ formée.

Tableau III.1: Pourcentage atomique des éléments chimiques constituant la structure superficielle de l'électrode Pb.

Electrode Pb	Pourcentage atomique (%)		
	Pb	O	C
Avant formation de PbO ₂	67.30	20.67	12.03
Après formation de PbO ₂	39.45	60.55	0

III.1.2 Analyse morphologique et élémentaire de la surface de la membrane

La morphologie de la surface de la membrane AMX vierge, la membrane AMX utilisée dans l'ED et la membrane AMX utilisée dans l'ED-OA a été également observée à l'aide du MEB. La comparaison de la surface de la membrane vierge (**Figure III.3a**) avec ceux utilisée en ED conventionnelle (**Figure III.3b**) et en ED-OA (**Figure III.3c**) a permis de mettre en évidence le colmatage de la membrane AMX par déposition du MO.

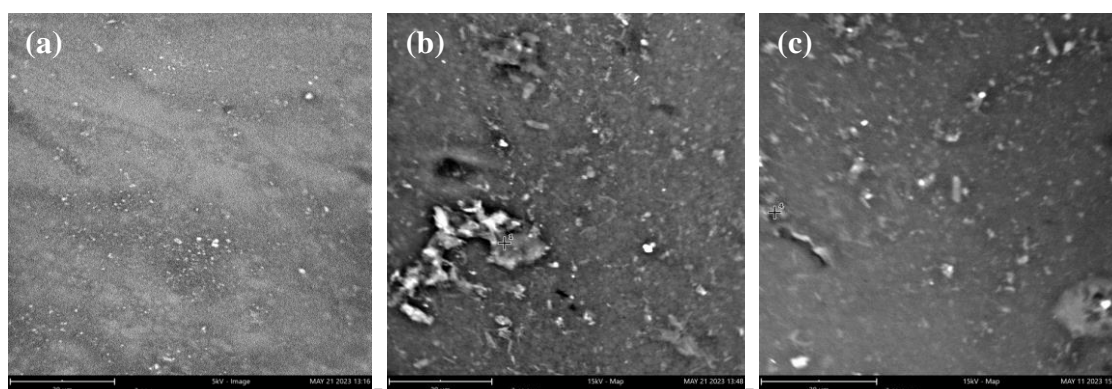


Figure III.3: Images MEB de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.

Les images montrent également que la membrane vierge présente une surface plate et lisse (**Figure III.3a**), cependant, les membranes colmatées par le MO lors de l'ED (**Figure III.3b**) et de l'ED-OA (**Figure III.3c**) montrent des changements morphologiques. La formation d'agglomérats de substance à la surface de la membrane est plus importante dans le cas de l'ED conventionnelle (**Figure III.3b**). L'image de la membrane utilisée dans le procédé ED-OA montre une surface moins chargée en dépôts de substance (**Figure III.3b**). Cela signifie que le couplage des procédés ED-OA diminue le colmatage de la membrane.

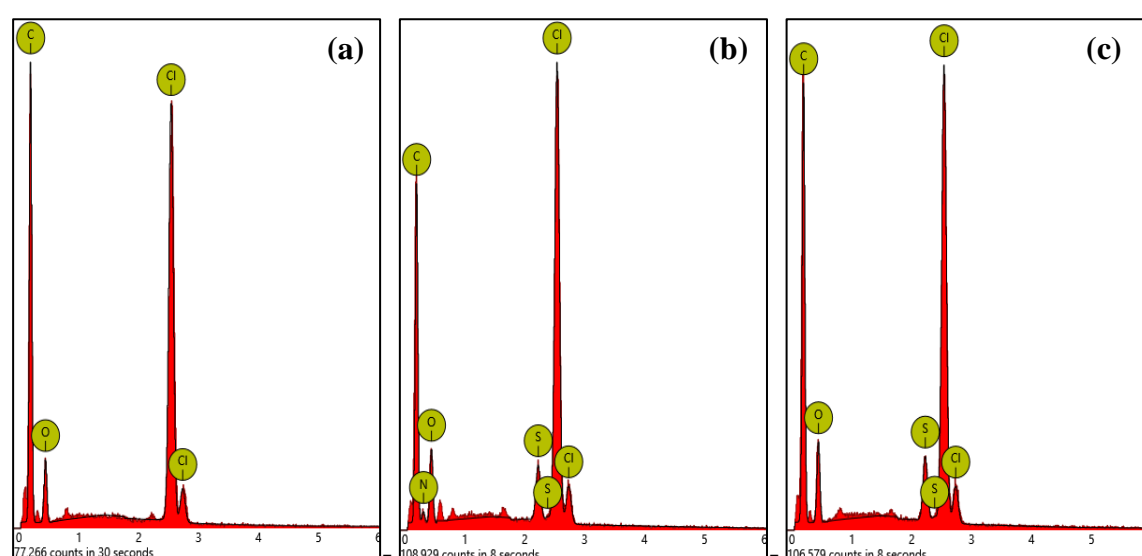


Figure III.4: Spectre EDX de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.

Les spectres EDX (**Figure III.4a, b et c**) montrent la présence des éléments C, O, Cl, N et S. Le carbone et l'oxygène sont toujours les plus majoritaires car la membrane AMX est un polymère hydrocarboné formé principalement du polystyrène.

Le chlore provient de la membrane qui est préalablement mise sous forme Cl^- soit par le fabricant ou bien par la régénération faite avec la solution NaCl . Cependant, seule les surfaces des membranes colmatées (b) et (c) ont montré la présence de soufre. La présence de soufre est probablement due à l'adsorption sur la surface de la membrane des anions du colorant (MO) qui contient le soufre dans sa formule chimique. D'après le **Tableau III.2** présentant les pourcentages atomiques, nous remarquons qu'on a également l'azote en pourcentage important dans le cas de la membrane d'ED. En effet,

l'existence de l'azote en pourcentage important signifie la déposition du colorant MO en quantité importante. En fin, ces résultats confirment que le couplage ED-OA diminue efficacement le colmatage de la membrane AMX par le MO.

Tableau III.2: Pourcentage atomique des éléments chimiques constituant la structure superficielle de la membrane anionique.

Membrane	Pourcentage atomique (%)				
	C	Cl	O	N	S
Membrane vierge	84.60	6.39	9.01	0	0
Membrane utilisée en ED	74.15	7.07	10.80	7.21	0.77
Membrane utilisée en ED-OA	82.35	6.40	10.43	0	0.82

III.1.3 Analyse de la membrane par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF)

Le colmatage de la membrane échangeuse d'anions AMX par déposition du MO au cours des procédés a été suivie par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) où les spectres obtenus sont présentés dans la **Figures III.5**. Afin de bien analyser ces résultats les spectres de la membrane vierge, de la membrane utilisée en ED et de la membrane utilisée en ED-OA ont été superposés dans le même graphe.

La comparaison des trois spectres obtenus (a, b et c) révèle la présence des nouvelles bandes et pics principales pour la membrane utilisée en ED et en ED-OA par rapport à celle vierge. Ces pics et bandes nous permettrait de confirmer la présence du MO sur les membranes colmatées. Ensuite, ce spectre présente également une bande moyennement faible à 1516 cm^{-1} , cette bande est due à l'élongation de la liaison insaturée C=C présente dans le cycle benzénique du MO.

La liaison azoïque (N=N) du MO a été confirmée avec un pic à 1605 cm^{-1} , tandis que les vibrations d'élongation C-N sont observées à un pic de 1111 cm^{-1} . Le pic qui apparaît à 1031 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de (-S=O) dans le groupement sulfonique (-SO₃⁻) présent dans le MO. Un dernier pic sort à 816 cm^{-1} , correspondant à l'élongation du noyau benzénique aromatique.

Cette analyse est également en accord avec celle donnée par Akansha et *al.*, [53] et Kaur et *al.*, [54] dans leur analyse effectuée sur la dégradation et l'adsorption du MO.

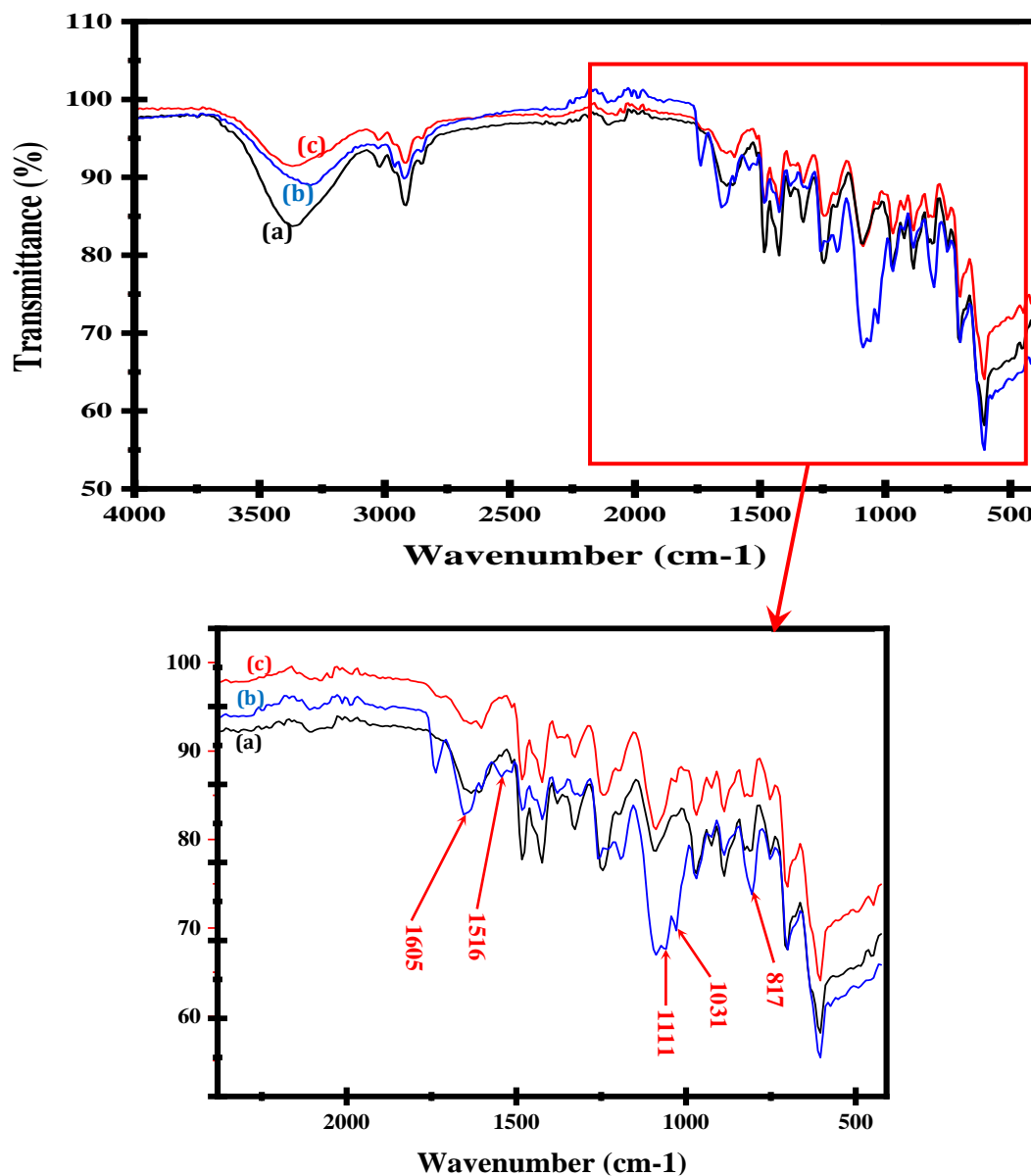


Figure III.5: Spectre IR-TF de la membrane : (a) vierge, (b) utilisée en ED et (c) utilisée en ED-OA.

En fin, cette analyse par IR-TF nous a permis de confirmer alors la présence du MO en quantité importante à l'intérieure et à la surface de la membrane anionique utilisée dans les deux procédés (ED et ED-OA). En outre, la déposition du MO sur la membrane dans le cas de l'ED conventionnelle est plus importante que dans le cas de l'ED-OA.

III.2 Efficacité de l'introduction de l'OA à l'ED conventionnelle

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de l'introduction du procédé d'OA sur électrode en Pb-PbO₂ à l'ED conventionnelle. Pour cela nous réaliserons des expériences de traitement d'une solution aqueuse contenant un mélange du MO (10 mg.L⁻¹) et de Na₂SO₄ (0.1 N) par ED conventionnelle et par ED assistée par l'OA dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

- Densité de courant appliquée est de 15 mA.cm⁻² ;
- pH libre (6.8 environ) ;
- Durée de traitement est de 3 h.

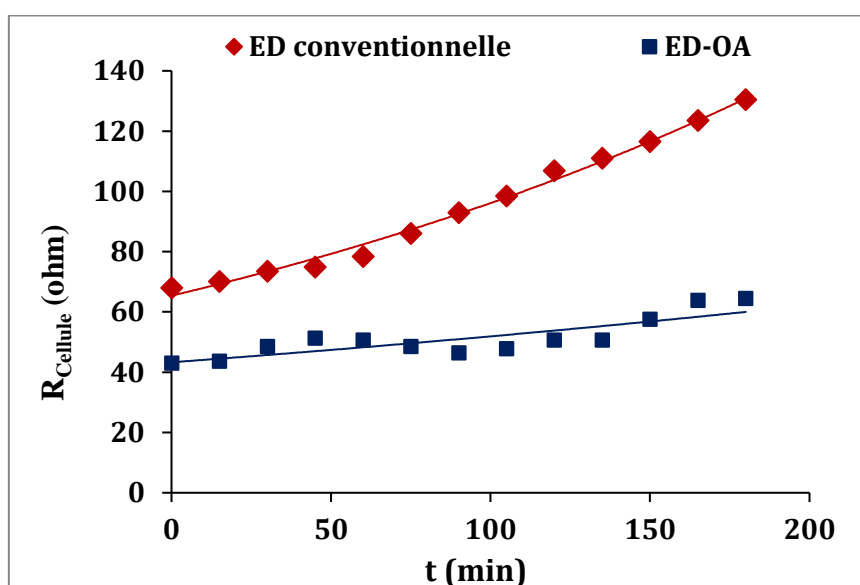


Figure III.6: Variation de la résistance électrique (R) de la cellule au cours du procédé d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

A partir des résultats de la **Figure III.6** nous constatons d'abord que la résistance électrique initiale (à $t = 0$) de la cellule dans le cas de l'ED conventionnelle est un peu plus importante (68 ohm) que dans le cas de l'ED-OA (43.02 ohm). Cette différence est peut être due au remplacement de l'anode de l'Inox (en ED) par une électrode en Pb/PbO₂ (en ED-OA). De plus, on a une augmentation très importante de la résistance au cours du procédé d'ED conventionnelle par rapport à celle de l'ED-OA. D'autre part, la résistance électrique moyenne (**Tableau III.3**) de la cellule pendant 180 min de fonctionnement dans le cas d'ED conventionnelle est également plus élevée que dans le cas d'ED-OA.

Tableau III.3: Résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule au cours du procédé d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ N}$; $\text{pH libre} \approx 6.8$)

Procédé	ED conventionnelle	ED-OA
$R_{\text{moy}}(\text{Cellule})$ (ohm)	94.69	51.35

En effet, l'importance de la résistance électrique dans l'ED conventionnelle est provoquée sans doute par l'accumulation de la matière organique (MO) à la surface et à l'intérieure de la membrane anionique (**Figure III.7b**). Cependant, la résistance électrique dans le cas de l'ED-OA est moins importante et demeure presque constante pendant le procédé à cause de la présence de l'électrode Pb/PbO₂. Cette électrode (anode) permet de dégrader en continue les molécules du colorant (MO) par processus d'oxydation selon le mécanisme suivant :



La dégradation du MO par oxydation anodique sur l'électrode Pb/PbO₂ est démontrée par la diminution importante de sa concentration dans la solution à traiter dans le cas de l'ED-OA par rapport à l'ED (**Figure III.8**).

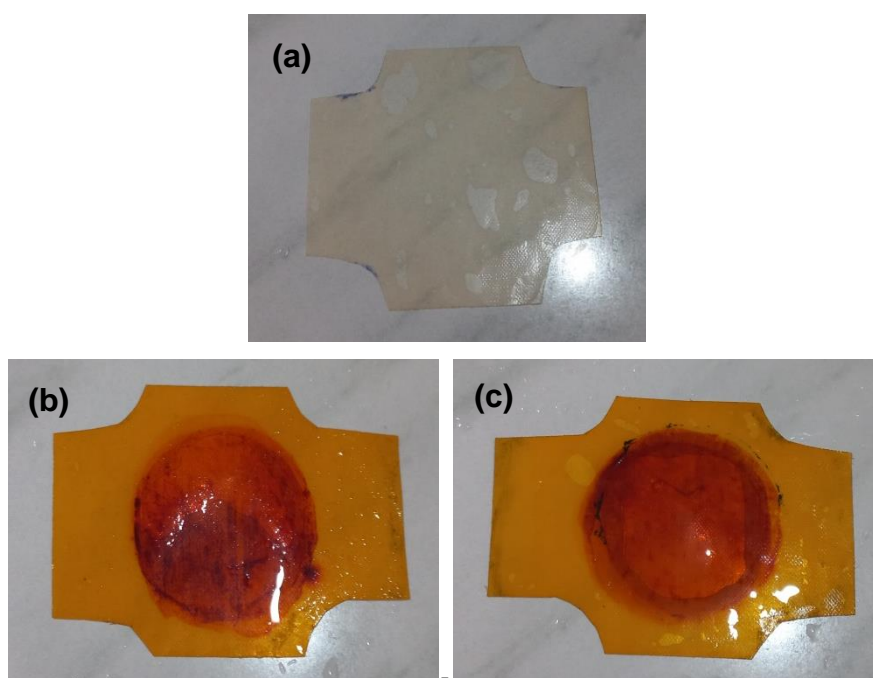


Figure III.7: Photographie de la membrane anionique AMX (a) vierge, (b) utilisée en ED conventionnelle et (c) utilisée en ED-OA.

La dégradation du MO permet par conséquent de diminuer le phénomène de colmatage de la membrane anionique (**Figure III.7c**), ce qui permet d'intensifier également le transfert d'ions Na^+ et SO_4^{2-} à travers cette membrane. L'intensification du transfert des ions conduit à l'amélioration du passage du courant traversant la cellule et donc c'est pour quoi la résistance électrique ne varie que faiblement [55].

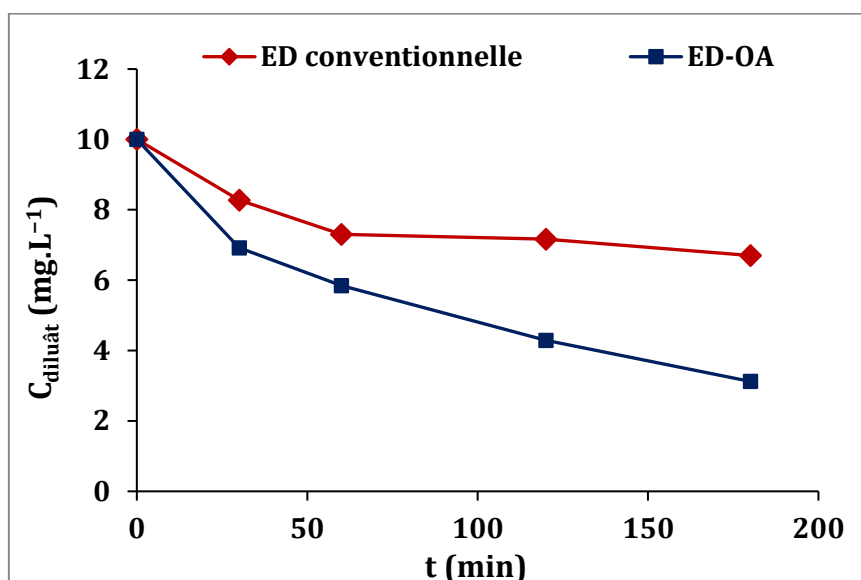


Figure III.8: Variation de la concentration du MO dans le diluât au cours des procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 1 \text{ N}$; $\text{pH libre} \approx 6.8$)

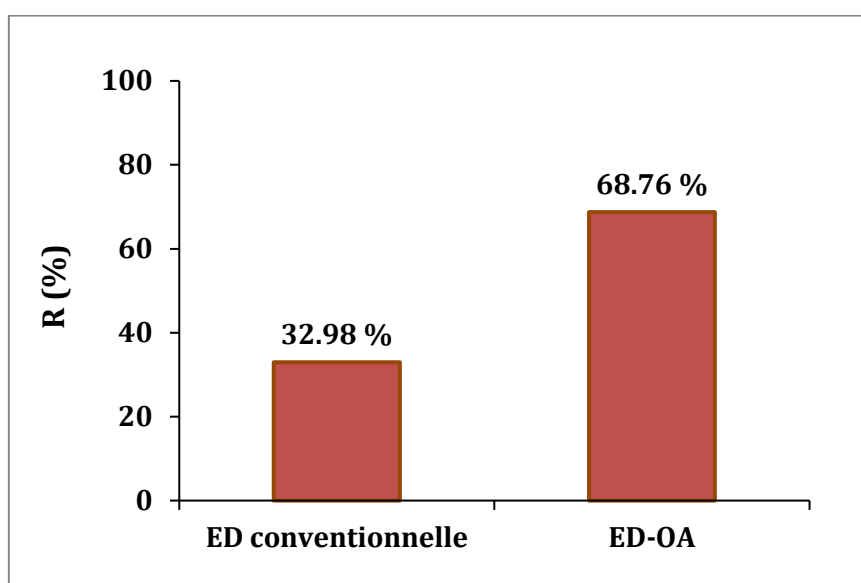


Figure III.9: Taux d'élimination du MO après 3h de procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA. ($i = 15 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH libre} \approx 6.8$)

Les résultats de la **Figure III.9** montrent également l'efficacité d'amélioration de la dégradation du MO par l'association des deux procédés (ED et OA). Où le taux d'élimination du MO après 180 min de traitement est augmenté 32 à 68 % par cette association. Sur la base des résultats obtenus (diminution de la résistance de la cellule et amélioration de l'élimination de MO par la présence d'une électrode en Pb/PbO₂) nous concevons que le mécanisme des deux procédés (ED et ED-OA) se produit comme le montre la suivante :

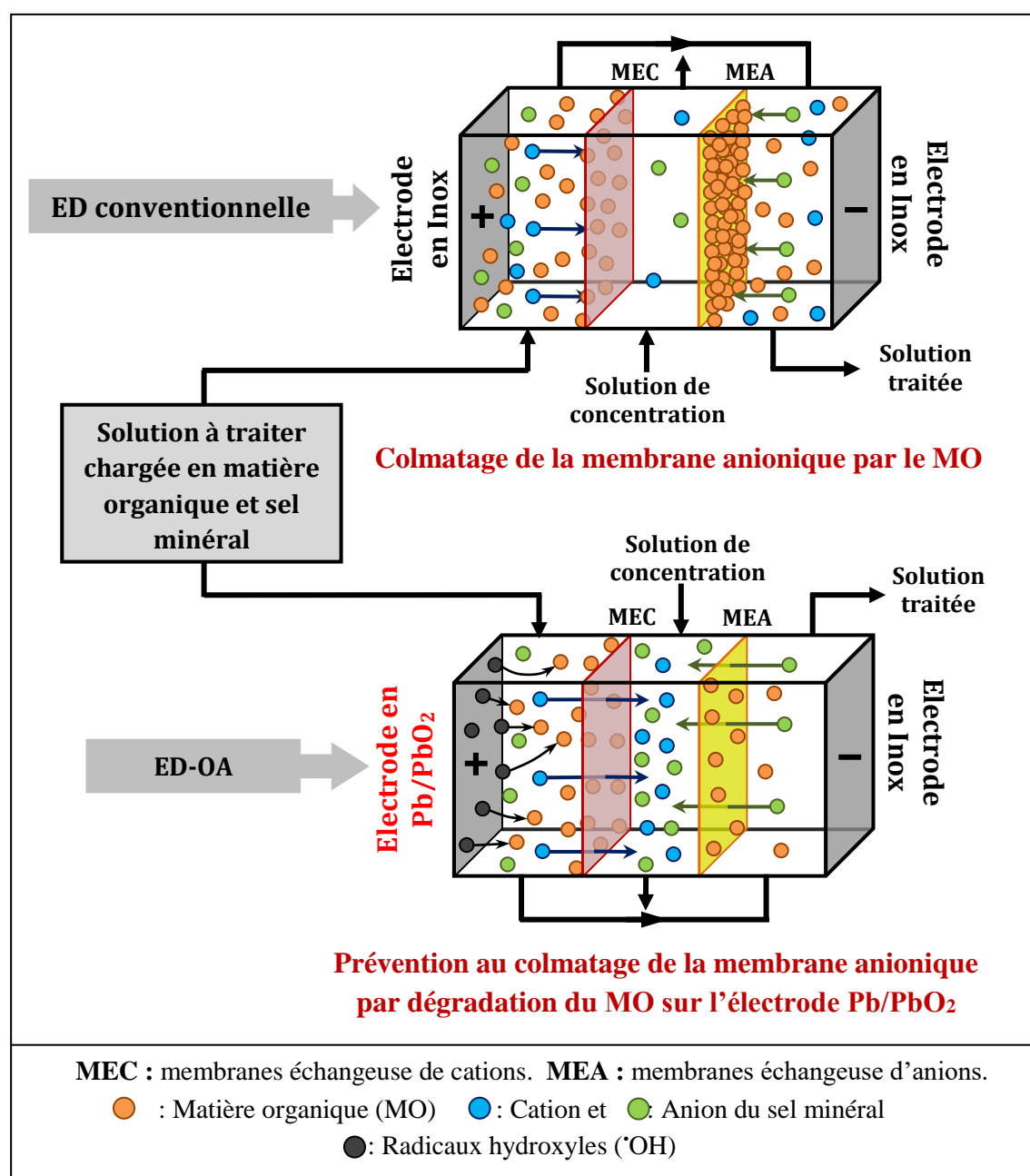


Figure III.10: Simulation des phénomènes mis en jeu dans les procédés d'ED conventionnelle et d'ED-OA.

Dans le cas de l'ED conventionnelle, le MO ne subit à aucun phénomène de dégradation ou de transfert à travers la membrane anionique malgré qu'il soit chargé négativement. L'impossibilité de traverser la membrane est causée par sa taille moléculaire importante, donc il s'accumule sur la membrane anionique causant par conséquent son colmatage. Ce colmatage conduit à l'augmentation de la résistance électrique du système et à l'empêchement de transfert des ions du sel minéral (Na^+ et SO_4^{2-}).

Par contre, dans le procédé de l'ED-OA, la majeure partie des molécules de MO qu'est sous forme anionique, sous l'effet du champ électrique, s'attirent vers l'anode où elles subissent à une attaque par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et se transforme par oxydation en CO_2 et H^+ . On aura alors une diminution continue de la teneur en MO qui diminue par conséquent le phénomène de colmatage de la membrane échangeuse d'anions. La prévention au colmatage de la membrane favorise également le transfert des ions à travers elle. Ces ions transportent le courant à travers la membrane réduisant ainsi d'une façon importante la résistance électrique du système.

En fin, nous concluons de cette étude que l'introduction du procédé d'OA dans l'ED conventionnelle permet de réduire le problème de colmatage des membranes par les polluants organiques, et d'augmenter ainsi l'efficacité du procédé de dessalement.

III.3 Influence de quelques paramètres opératoires sur le procédé d'ED assistée par l'OA (ED-OA)

Au cours de cette étude nous avons réalisé plusieurs types d'essais en faisant varier certains paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du nouveau procédé (ED-OA). Nous avons étudié l'effet de la densité du courant électrique appliqué, la concentration initiale du MO et de Na_2SO_4 dans la solution à traiter et du pH de cette dernière.

III.3.1 Influence de la densité du courant

Afin de réaliser l'étude de l'influence de la densité du courant électrique appliqué sur l'efficacité du procédé d'ED-OA, on a été amené à choisir plusieurs densités de courant dans un intervalle limité par la densité du courant limite (entre 0 et i_{lim}). Les densités

étudiées varient de 10 à 30 mA.cm⁻², ce qui correspond respectivement à des intensités de courant de 96.1 et 228 mA. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme suit :

- Concentration initiale du MO de 10 mg.L⁻¹;
- Concentration initiale de Na₂SO₄ est 1 N ;
- pH libre (6.8 environ) ;
- Durée de traitement est de 3 h.

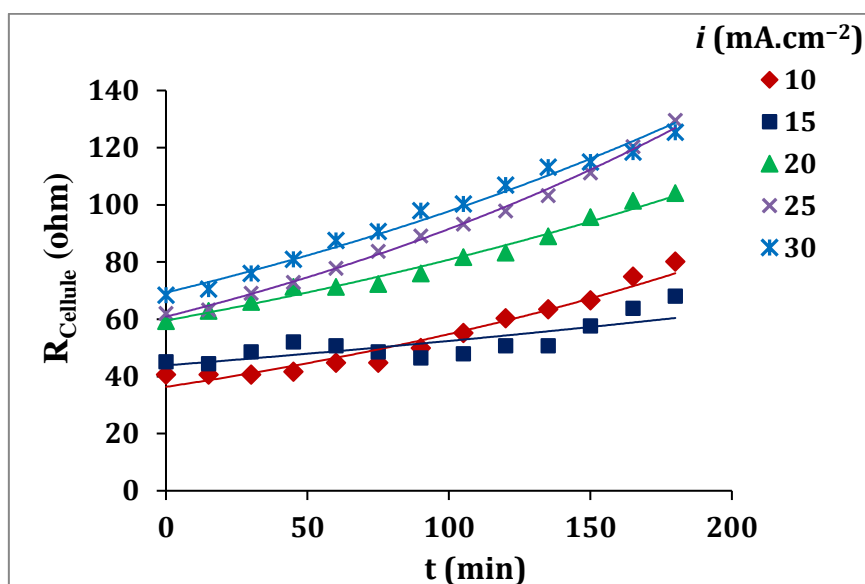


Figure III.11: Variation de la résistance électrique (R) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électriques (i) appliquées. ($C_{0(MO)} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(Na_2SO_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

A travers la **Figure III.11**, nous remarquons d'abord qu'avec l'augmentation de la densité de courant appliquée aux bornes de la cellule, la résistance initiale (à $t = 0$) augmente légèrement où elle prend les valeurs 40.5, 45.1, 59.3, 62.03 et 68.04 ohm pour les densités 10, 15, 20, 25 et 30 mA.cm⁻² respectivement.

Nous remarquons également que la résistance au cours du procédé augmente légèrement où cette augmentation soit de plus en plus importante en fonction de la densité de courant électrique appliquée. Cela s'explique par le fait que lorsque la densité du courant électrique augmente (en augmentant la tension appliquée), la vitesse de mouvement et le flux d'ions augmente, ce qui augmente la taille de la couche de polarisation de concentration à la surface des membranes [56].

Les résultats de la **Figure III.12** montrent une diminution notable de la concentration du MO dans la solution à traiter au cours du procédé. L'importance de cette diminution est directement proportionnelle à l'augmentation de la densité du courant appliquée.

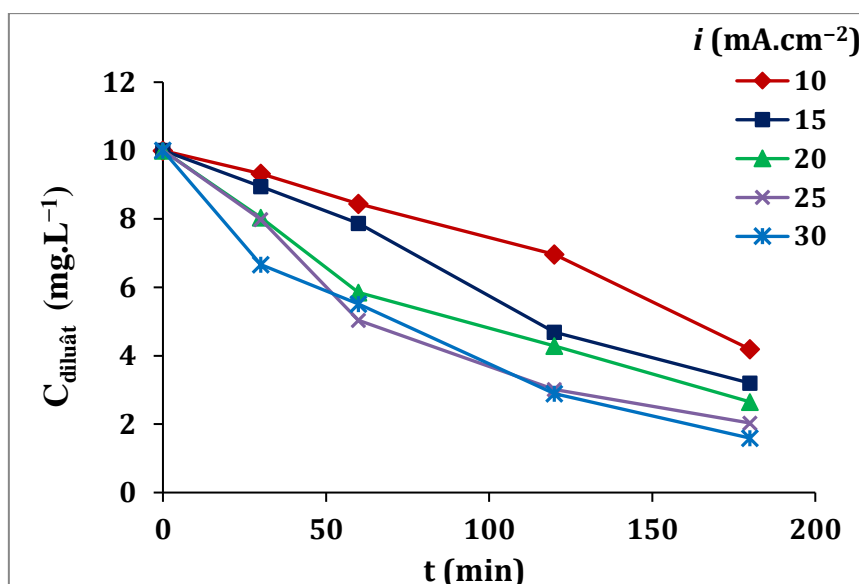


Figure III.12 : Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électrique (i) appliquées. ($C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

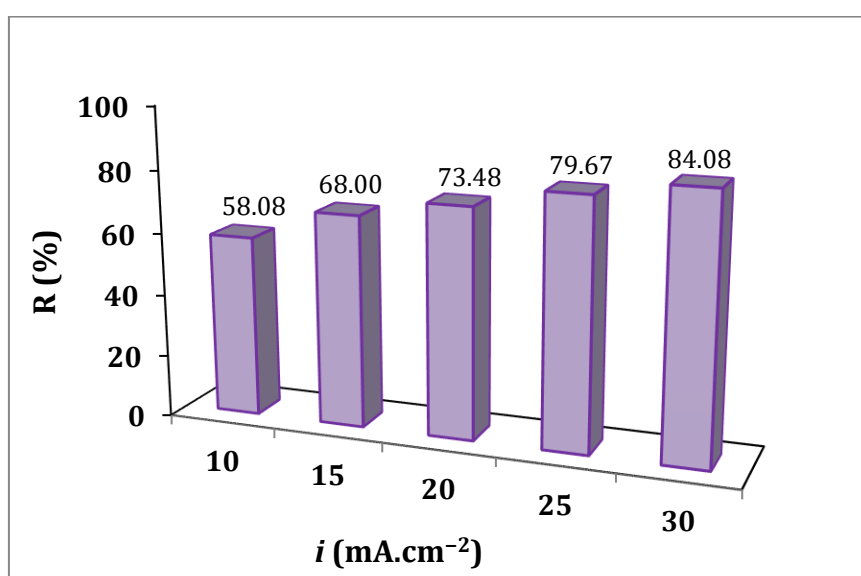


Figure III.13: Rendement d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différentes densités de courant électrique (i) appliquées. ($C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

Le taux d'élimination du MO (**Figure III.13**) après 180 min de traitement augmente également de 58 à 84 % pour une augmentation de la densité de courant de 10 à 30 mA.cm⁻². Il est bien connu que l'augmentation de la densité du courant appliqué dans un système électrochimique accélère les réactions électrochimiques correspondantes. Dans notre cas l'augmentation de la densité du courant favorise le processus de production des radicaux hydroxyles ([•]OH) au niveau de l'électrode (anode) Pb/PbO₂, ce qui intensifie par conséquence le processus de dégradation des molécules de MO [57].

Nous concluons en fin de cette étude que l'augmentation de la densité du courant augmente le rendement d'oxydation du polluant organique, mais en même temps augmente significativement la résistance de la cellule.

III.3.2 Influence de la concentration initiale du MO dans la solution à traiter

Le but de la présente étude est d'examiner l'efficacité du procédé d'ED-OA lors de l'augmentation de la concentration initiale du MO dans la solution à traiter et par conséquent voir jusqu'à quelle concentration l'élimination par ce procédé demeure efficace. Pour réaliser cette étude, nous avons testé plusieurs concentrations variant de 5 à 75 mg.L⁻¹. Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- pH libre (6.8 environ) ;
- Concentration initiale de Na₂SO₄ est 0.1 N ;
- Densité de courant appliquée est du 25 mA.cm⁻² ;
- Durée de traitement est de 3 h.

La **Figure III.14** montre qu'on a pour toutes les concentrations initiales en MO une faible augmentation de la résistance pendant le procédé, où cette augmentation est due à l'évolution du dépôt des molécules du MO sur la membrane anionique.

Le **Tableau III.4** confirme que la résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule s'accroît avec la concentration initiale du MO ($C_{0(\text{MO})}$). L'ordre de R_{moy} suit le même ordre de $C_{0(\text{MO})}$, ce qui s'explique par le fait que plus la concentration en MO dans la solution est élevée, plus le nombre de ses molécules déposées sur la membrane anionique est important. Cela empêchera par conséquence le transfert des anions du sel (SO₄²⁻) à travers cette membrane, et donc le transport du courant électrique à travers la cellule diminue, ce qui augmente également la résistance de la cellule.

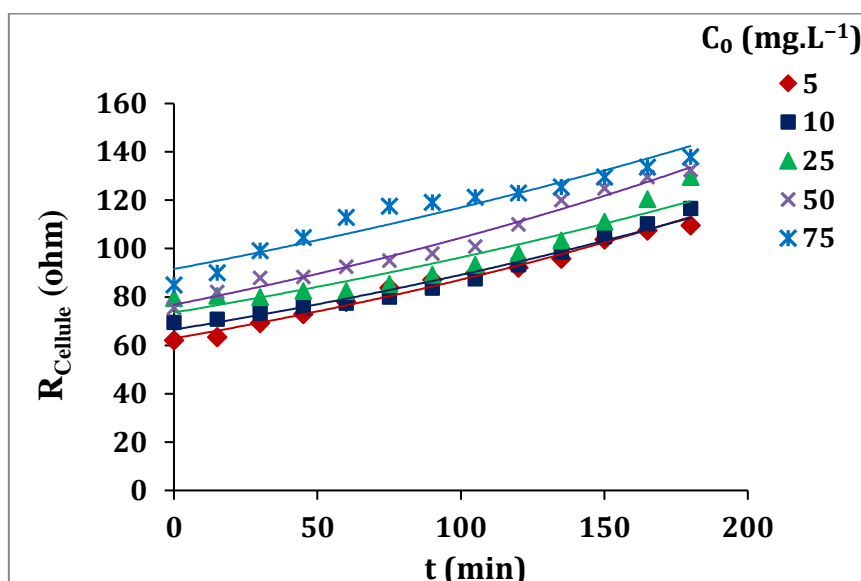


Figure III.14: Variation de la résistance électrique (R) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH libre} \approx 6.8$)

Tableau III.4: La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; $\text{pH libre} \approx 6.8$)

$C_{0(\text{MO})}$ (mg.L ⁻¹)	5	10	25	50	75
$R_{\text{moy}}(\text{Cellule})$ (ohm)	85.76	87.81	95.03	102.85	115.32

Les **Figures III.15** et **III.16** présentent respectivement la variation de la concentration dans le diluât ($C_{\text{diluât}}$) et de $C_{\text{diluât}}/C_0$ du MO durant le procédé d'ED-OA pour les différentes C_0 du MO.

D'après la **Figure III.15** on constate que $C_{\text{diluât}}$ diminue d'une façon importante pour toutes les concentrations initiales, ce qui prouve l'efficacité du procédé d'OA sur une électrode de PbO_2 . La **Figure III.16** montre également que le processus de dégradation du MO sur l'électrode PbO_2 soit approximativement de la même vitesse, quelque soit $C_{0(\text{MO})}$ comprise entre 5 et 75 mg.L⁻¹ et plus particulièrement pour $C_0 = 25, 50$ et 75 mg.L⁻¹.

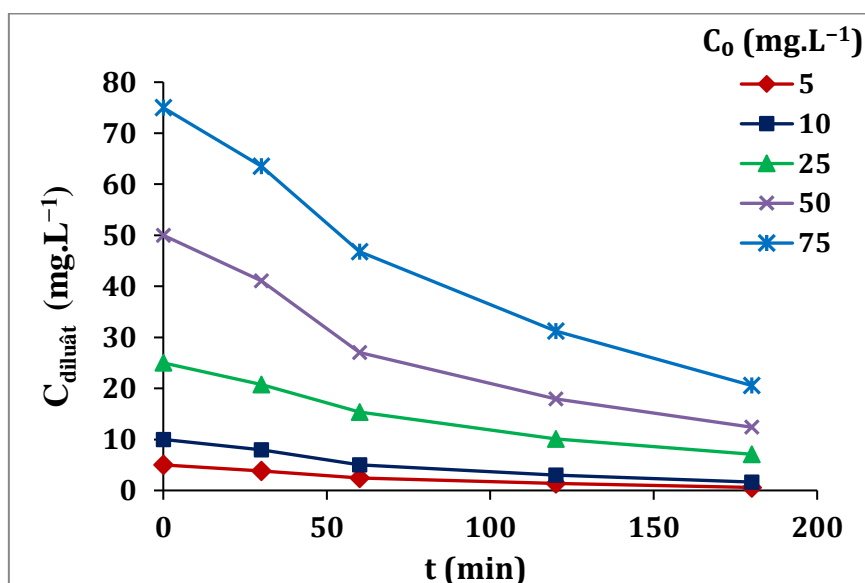


Figure III.15: Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

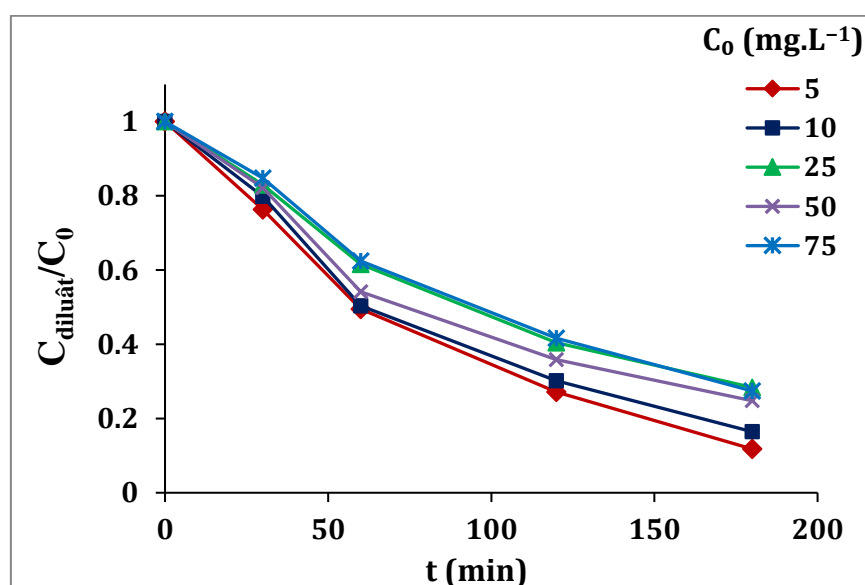


Figure III.16: Variation de C/C_0 du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

Il est à noter aussi que le taux d'élimination du MO (**Figure III.17**) diminue de 88.21 à 71 % environ pour une augmentation de $C_{0(\text{MO})}$ de 5 à 25 mg.L^{-1} et soit autour de 73.14 % pour une augmentation de 25 à 75 mg.L^{-1} .

La légère diminution du taux d'élimination peut être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion des molécules de MO (qui sont chargées négativement) à la surface de l'électrode (anode). Cette augmentation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion empêche le processus des autres réactions électrochimique qu'ont lieu telles que l'oxydation de l'eau qui conduit à la production des radicaux hydroxyles libres (OH°), ce qui réduit à son tour la possibilité d'oxydation des molécules de MO [65]. Il convient également de noter qu'une augmentation de la concentration en MO peut réduire l'équivalence entre le nombre de molécule de MO est les radicaux hydroxyles OH° libres, ce qui réduit également la possibilité d'oxydation de ces molécules [55].

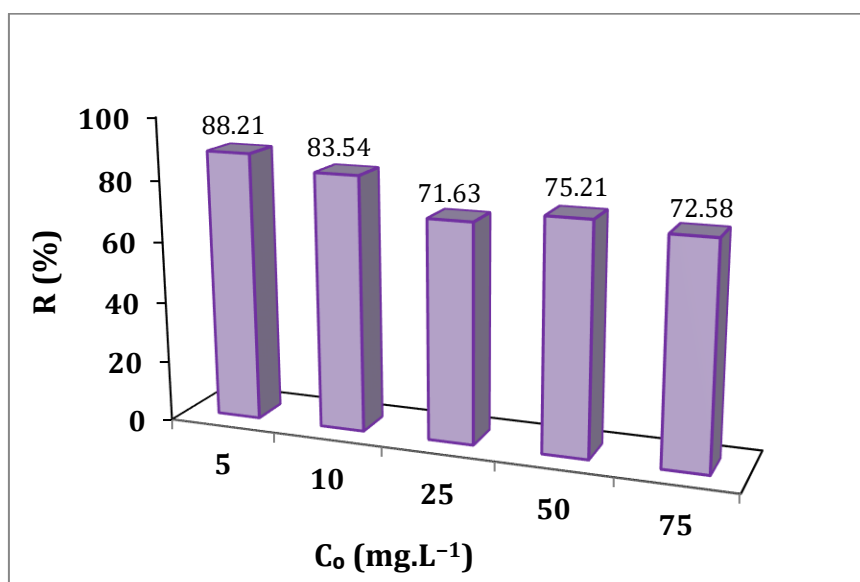


Figure III.17: Taux d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales de MO. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$; pH libre ≈ 6.8)

III.3.3 Influence du pH de la solution à traiter

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur le processus du procédé, une série d'expériences a été réalisée en fixant les autres paramètres opératoires, et en faisant varier le pH de la solution à traiter. Les différents pHs étudiés sont : 1.5, 3, 6.8, 8.5 et 11.5. L'ajustement du pH a été effectué à l'aide des solutions de H_2SO_4 et NaOH à 1 N. Les autres conditions opératoires appliquées sont les suivantes :

- Concentration initiale du MO de 10 mg.L^{-1} ;

- Concentration initiale de Na_2SO_4 est 1 N ;
- Densité de courant appliquée est du 25 mA.cm^{-2} ;
- Durée de traitement est de 3 h.

Nous remarquons des résultats du **Tableau III.5** que plus le pH de la solution à traiter est acide plus la résistance moyenne de la cellule est faible. Cela est certainement dû à l'augmentation de la concentration en proton H^+ ce qui permet d'augmenter efficacement la conductivité électrique dans le système et de diminuer par conséquent la résistance de la cellule. Cependant, l'augmentation du pH au delà de 6.8 permet de diminuer faiblement la résistance de la cellule. Dans le milieu basique ($\text{pH} > 7$) il y a les ions OH^- qui remplacent les protons où leurs mobilités est moins importantes que celles des protons c'est pourquoi l'allure de diminution de la résistance plus faible.

Tableau III.5: La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différents pH initial de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$)

pH	1.5	3	6.8	8.5	11.5
$R_{\text{moy}}(\text{Cellule})$ (ohm)	21.25	62.38	88.39	86.28	82.69

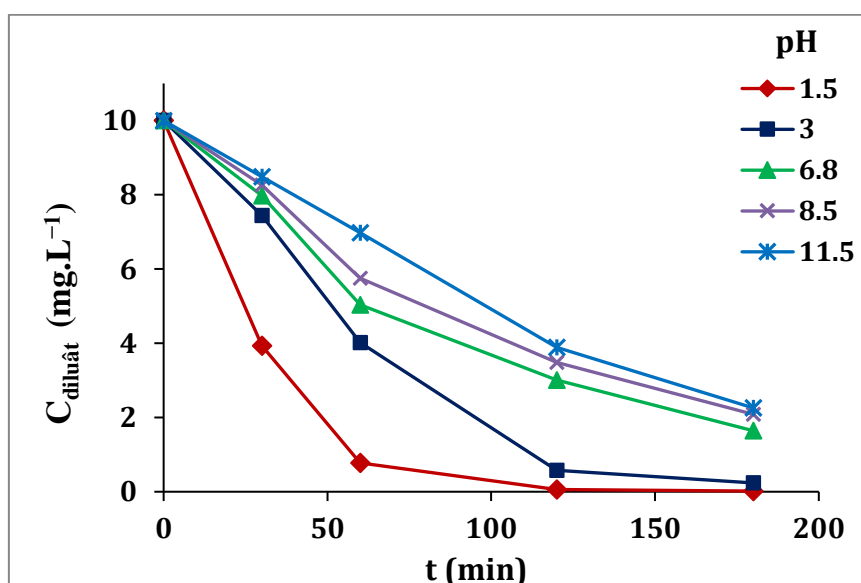


Figure III.18: Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différents pH de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$)

A travers la **Figure III.18**, nous remarquons qu'aux pHs fortement acides (1.5 et 3), la concentration du MO dans le diluât diminue d'une façon drastique durant le procédé, en arrivant pratiquement à la dégradation totale à un pH 1.5 et quasi-totale au pH 3. Cela est traduit par les taux d'élimination (**Figure III.19**) qui prennent des valeurs de 99.8 et 97.62 % pour les pHs 1.5 et 3 respectivement. Néanmoins, dans le pH proche de la neutralité (6.8) et dans les pHs basiques (8.5 et 11.5) le processus de dégradation du MO soit moins important. Pendant lesquels les taux de dégradation varient dans la marge 83.5 % et 77.4 %.

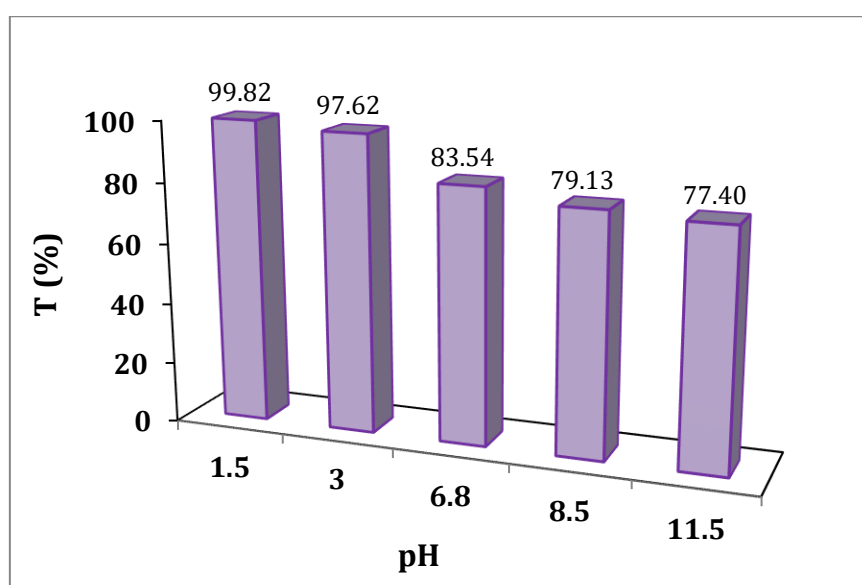


Figure III.19: Taux d'élimination du MO après 3h de procédé d'ED-OA pour les différents pH de la solution à traiter. ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $C_{0(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 0.1 \text{ N}$)

L'importance de dégradation du MO dans les pHs acides s'explique par la forte présence des protons qui augmenterait la conductivité du système tout en augmentant le passage du courant électrique à travers la cellule. Un passage important du courant électrique favorise certainement les réactions électrochimiques aux électrodes y compris la réaction d'oxydation de l'eau qui donne les radicaux hydroxyles [58].

III.3.4 Influence de la concentration du sel minéral (Na_2SO_4)

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration du sel minéral à dessaler (Na_2SO_4) sur l'efficacité du procédé, des expériences d'ED-OA ont été réalisées en utilisant les

concentrations suivantes : 0.05, 0.1, 0.2 et 0.4 N. Pour toutes les expériences, les autres paramètres opératoires ont été fixés à leurs valeurs optimales :

- Concentration initiale du MO de 10 mg.L^{-1} ;
- pH libre (6.8 environ) ;
- Densité de courant appliquée est de 25 mA.cm^{-2} ;
- Durée de traitement est de 3 h.

Dans notre procédé le sel minéral à reconcentrer (Na_2SO_4) joue au même temps le rôle d'un électrolyte support dans le système électrochimique. Donc l'augmentation de sa concentration initiale améliore certainement la conductivité électrique. Ce qui se voit dans les résultats obtenus (**Tableau III.6**) dans lesquels l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 de 0.05 à 0.4 N permet de diminuer efficacement la résistance moyenne de la cellule.

Tableau III.6: La résistance électrique moyenne (R_{moy}) de la cellule durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4).
($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)

$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (N)	0.05	0.1	0.2	0.4
$R_{\text{moy(Cellule)}}$ (ohm)	117.17	88.39	59.83	31.73

L'augmentation de la concentration du Na_2SO_4 favorise le processus de dégradation du MO (**Figures III.20** et **III.21**), en augmentant la conductivité électrique de la cellule et par conséquent en favorisant l'oxydation du MO.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en ions sulfate (SO_4^{2-}) peut favoriser la formation d'ions persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) à l'anode, qui est considéré comme un oxydant très puissant, ce qui contribue à une augmentation de l'oxydation du polluant organique [59].

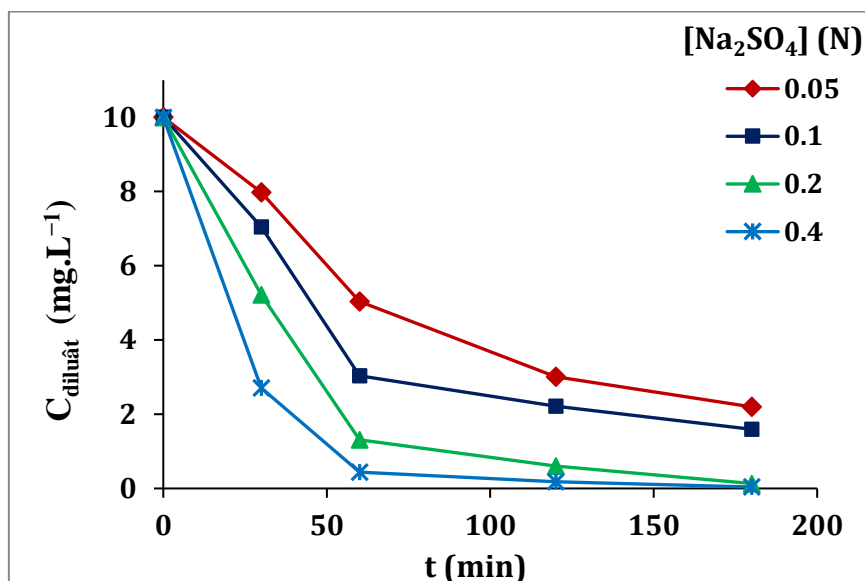


Figure III.20: Variation de la concentration du MO dans le diluât durant le procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4). ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)

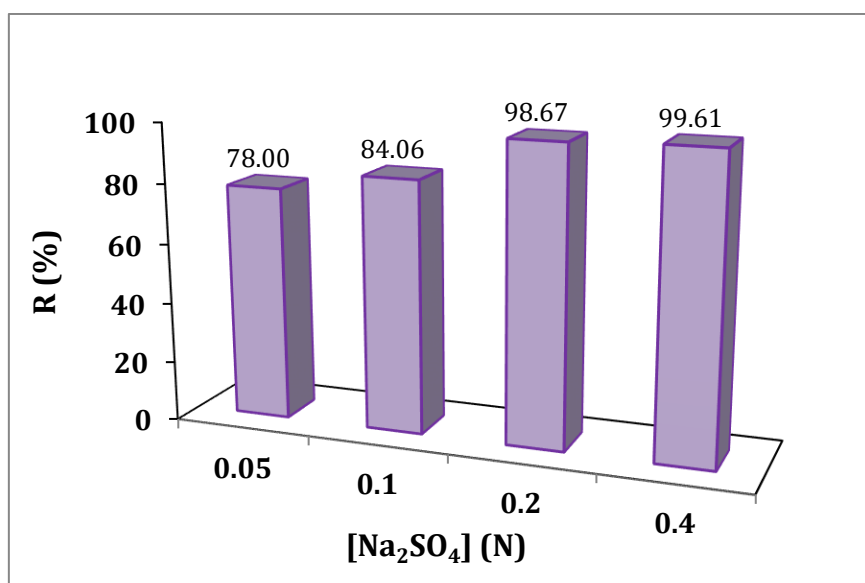


Figure III.21: Taux d'élimination du MO au cours du procédé d'ED-OA pour les différentes concentrations initiales du sel minéral (Na_2SO_4). ($i = 25 \text{ mA.cm}^{-2}$; $C_{0(\text{MO})} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; pH libre ≈ 6.8)

Conclusion générale

À travers cette étude nous avons essayé de donner une perspective générale sur l'élimination du méthyle orange comme matière organique contenu dans une solution aqueuse à dessaler. Le procédé appliqué est un procédé hybride couplant l'électrodialyse conventionnelle à l'oxydation anodique tout en mettant un accent particulier sur le colmatage des membranes échangeuses d'ions.

Les résultats essentiels de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- ✚ L'analyse par la technique IR-TF a permis d'identifier clairement la différence de composition chimique de la membrane anionique avant et après colmatage par le composé organique (MO).
- ✚ L'analyse morphologique par MEB a montré que la membrane colmatée par le MO contient des agrégats et des entassements de MO accumulé à la surface. Les images MEB montrent également que l'électrode de Pb/PbO₂ présente une structure superficielle irrégulière et de porosité hétérogène par rapport à celle de Pb.

L'analyse élémentaire superficielle par EDX a montré que la membrane anionique après colmatage contenant les éléments Azote et Soufre caractérisant la structure chimique du MO. En outre, cette analyse montre l'existence de l'élément Oxygène en pourcentage important sur l'électrode Pb après formation de PbO₂.
- ✚ L'étude préliminaire du couplage de l'ED conventionnelle à l'OA nous a montré les avantages et l'efficacité résultants de ce couplage. En effet, l'utilisation d'une électrode en Pb/PbO₂ (comme anode) dans la cellule d'ED a permis de diminuer efficacement la résistance électrique de la cellule et d'augmenter significativement le taux de dégradation du MO. Cela permet par conséquent de diminuer le phénomène de colmatage de la membrane anionique et d'intensifier le transfert des ions du sel minéral.
- ✚ Par ailleurs, l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires (densité de courant, pH et concentration initiale de MO et de sel minéral) sur l'efficacité de l'ED-OA nous a permis de montrer :
 - L'augmentation de la densité du courant appliquée augmente le rendement d'oxydation du polluant organique (MO), mais en même temps augmente significativement la résistance de la cellule.

- Le processus de dégradation du MO sur une électrode PbO₂ dans un procédé d'ED-OA soit approximativement de la même vitesse, quelque soit C_{0(MO)} comprise entre 5 et 75 mg.L⁻¹. Le taux d'élimination du MO varie entre 88 et 71 % environ pour une concentration initiale comprise entre 5 et 75 mg.L⁻¹.
- Les pHs acides (entre 1.5 et 3) favorisent d'une façon très importante la dégradation du MO, dans lequel on a obtenu une dégradation totale à un pH 1.5 et quasi-totale au pH 3. Néanmoins, dans le pH proche de la neutralité (6.8) et dans les pHs basiques (8.5 et 11.5) le processus de dégradation du MO soit moins important et varient dans la marge 83.5 % et 77.4 %.
- L'augmentation de la concentration du Na₂SO₄ favorise le processus de dégradation du MO en augmentant la conductivité électrique de la cellule.

Références bibliographiques

المراجع العربية :

- [4] ص.يقاص، ب.خلوط .(2021) ازالة الاصبغة الكاتيونية من المحاليل المائية بواسطة الطين الطبيعي و الطين المحسن ، شهادة ماستر ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، ص 5.
- [5] انواع الاصباغ المعدنية. (2023, 02 08).تاريخ الاسترداد 05 06 ,2023 , من مجلة الرسام : [.https://www.mrassem.com/2023/02/Mineral-dyes.html](https://www.mrassem.com/2023/02/Mineral-dyes.html).
- [8] م. محمد اسماعيل عمر, كيمياء البيئة, دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع ، القاهرة ، الطبعة الاولى ، ص 540 , (2009).
- [17] إ.هميسي، م. قدودة .(2020) امتزاز الاصبغة العضوية من المحلول المائي باستعمال الطين المحلي و المنشط ، شهادة ماستر ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي ، ص 21.

Références étrangères :

- [1] Labbaci. H., Boumenkar. T .(2019) Analyze des anomalies et redimensionnement de la STEP de la Wilaya de SKIKDA, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba, P1.
- [2] Lin, L., Yang. H., Xu. X. (2022) Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: a review. *Frontiers in Environmental Science*, P1.
- [3] Omer. S., Hussein. A., Hussein. B., Mgaidi. A. (2018) Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(5):615-623.
- [6] Merad Boudia. S . (2018) Préparation-de-Composites-Bentonites-P4VP-Application l'adsorption de colorants, Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid- Tlemcen, P 4-5
- [9] Lemlikchi. W. (2012) Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation, Mémoire de master, Universite Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, P14.
- [10] Houri. R., Kbaili. M., Mokdad. S. (2020) Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Mémoire de Master, Université Kasdi-merbah Ouargla, P 11.
- [11] Ghedabna. D., Hazourli. A. (2016) Elimination Des Colorants Bleus De Méthylène Et Jaune D'alizarine Des Eaux Par Adsorption Sur Un Biomatériau, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi - Om-El-Bouaghi, P8.
- [12] Megoumane, Enock. F. (2016) Elimination du blue de méthylène par les noyaux d'abricot active, Mémoire de Master, Université Abdelhamid ibn badi-Mostaganem, P2.
- [13] Necib.B. (2019) Élimination D'un Colorant Basique en Solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, P4.
- [14] Benaissa. A., Kacem. C. (2011) Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tentioactif, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, P10.
- [15] Kabouri. H. (2016) Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem), Mémoire de master, Université Abdelhamide Ben Badise-Mostaganem, P28.

- [16] Khan. H., Ahmad. N., Yasar. A., Shahid. R. (2010) Advanced Oxidative Decolorization of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics. Polish journal of environmental studies, 19:83-92.
- [18] Attouti.S.(2013) Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn Badise-Mstaganem, P32.
- [19] Alili. N., Larbi. D. (2019) Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse, Mémoire de master, Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, P 23.
- [20] Belaribi.K., Djeddi. L. (2018) Étude de la faisabilité d'élimination du colorant « bleu de méthylène » en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle, Thèse de doctorat, université Akli Mouhend-Oulhadj de Bouira, P 6.
- [21] OUARI.W. (2017) Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, P 5.
- [22] Kifuani, K. M., Mayeko, A. K. K., Vesituluta, P. N., Lopaka, B. I., Bakambo, G. E., Mavinga, B. M., Lunguya, J. M. (2018) Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 12: 558-575.
- [23] Belazaizia. K., Hazourli. A. (2018) Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux : activés en milieux aqueux, Mémoire de Master, Université L'arbi Ben Mhidi-Oum el Bouaghi, P14.
- [24] Belbachir. I., Makhoukhi. B. (2017, march 21) Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, journal of the Taiwan Institute of chemical engineers, 75:105-111.
- [25] Dahou. N. (2016) Traitement membranaire des rejets industriels, Mémoire de Master, Faculté des études supérieures, l'Université Laval, P 12.
- [26] Belouettar. L. (2020) Etude de Décoloration Du Méthyle Orange En Milieu Hétérogène, Mémoire de Master, Université de Badji Mokhtar-Annaba, P16-18.
- [27] Zaviska. F., Drogui. P., Mercier. G., Blais J. F. (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau, 22:535-564.

- [28] Comninellis. C.(1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12): 1857-1862.
- [29] Canizares. P., Lobato. J., Paz. R., Rodrigo M. A., Sáez. C. (2005) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water research*, 39(12): 2687-2703.
- [30] Gousmi. N. (2019) Etude de l'applicabilité de différents procédés électrochimiques et d'oxydation avancée pour le traitement du rejet de la Raffinerie d'Alger, Thèse de doctorat, Université de des Sciences et de la Technologie Huori Boumadiene, P 21- 24.
- [31] Jardak. K. (2015) Développement d'un procédé d'oxydation electro-catalitique pour la dégradation de l'éthylène glycol, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maitre ès sciences, Université du Québec, P 25-26.
- [32] Orabi L.B. (2018) Électrodialyse de la liqueur noire avec membrane bipolaire- Caractérisation de l'hydrodynamique d'une cellule et relation à la performance. Ecole Polytechnique, Mémoire pour l'obtention du diplôme de maîtrise ,Montreal (Canada), P 15-16.
- [33] Lachachi. Z. (2016) Caractérisation Voltampérométrique d'une membrane échangeuse d'ion équilibrée avec des solutions organiques : application à la purification d'un tensio-actif pollué avec un métal lourd, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, P 5-6.
- [34] Fadel. A. (2016) Etude et modélisation du traitement des eaux de surface par des procédés électromembranaires, Thèse de doctorat, Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés, Sétif. Université Ferhat Abbas,P 21-22.
- [35] Akhter. M., Habib. G., Qamar. S. (2018) Application of electrodialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance. *Journal of Membrane Science Technology*, 8:2.
- [36] Hamani. H. (2012) Electrochimie des membranes échangeuses d'ions modifiées a conduction mixte ionique et électronique, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, P 15-23.
- [37] Diasse-Sarr. A., Essis-Tome. H., Diawara. CK., Quemeneur. F., Firdaous. L., Innocent. C., Pontie. M. (2004) New electrokinetics tools for studying ageing of ED and NF membrane processes in contact with highly salted solutions from seawater. *Desalination*, 167:393-396.

- [38] Causserand. C., Rouaix. S., Lafaille J .P., Aimar. P. (2008) Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*, 47:48-56.
- [39] J. Kaur et al.(2023) Reactive Black-5, Congo Red and Methyl Orange: Chemical Degradation of Azo-Dyes by Agrobacterium. *Water*, 15: 1664.
- [40] Raschitor. A., Llanos. J., Cañizares. P., Rodrigo M.A. (2017, September) Novel integrated electrodialysis/electro-oxidation process for the efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, 182:85-89.
- [41] Lee. Y., Kim H. J., Kim D. K. (2020, jan 20) Power Generation from Concentration Gradient by Reverse Electrodialysis in Anisotropic Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Membranes. *Journals Energies*,13:87-89.
- [42] Raschitor. A., Llanos. J., Rodrigo M. A., Cañizares. P. (2020, May) Is it worth using the coupled electrodialysis/electro-oxidation system for the removal of pesticides? Process modelling and role of the pollutant. *Chemosphere*, 246:210-213.
- [43] Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S. (2006) Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination*, 197: 225-246.
- [44] Xu T.W. (2005) Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science*, 263: 1-29.
- [45] Nasef M.M., Yahaya A.H. (2009) Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion117 membrane, *Desalination*, 249: 677-681.
- [46] Allat. L., Delimi. R., Mehellou. A. (2022) Mitigation of an anion exchange membrane fouling by coupling electrodialysis to anodic oxidation. *Chemical Engineering Research and Design*,186: 136–148.
- [47] Lianos. J., Raschitor. A., Cañizares. P., Rodrigo M.A. (2018) Exploring the applicability of a combined electrodialysis/electro-oxidation cell for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Electrochimica Acta*, 269 : 415-421.
- [48] Quiroz M.A., Reyna. S., Martinez-Huitle C.A., Ferro. S., De Battisti. A. (2005) Electrocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 : 259–266.
- [49] Awad. H., Abo Galwa. N. (2005) Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, 61:1327–1335.

- [50] Wang Y.Q., Gu. B., Xu W.L., Lu L.D. (2007) Electrochemical oxidation of phenol on Ti based PbO₂ electrodes. *Rare Metal Materials and Engineering*, 36: 874–878.
- [51] Cui. T., Zhang. Y., Han. W., Li. J., Sun. X., Shen. J., Wang. L. (2017, Mai 1) Advanced treatment of triazole fungicides discharged water in pilot scale by integrated system: Enhanced electrochemical oxidation, upflow biological aerated filter and electro dialysis. *Chemical Engineering Journal*, 315: 335-344.
- [52] Barbari. Karima. (2019) Dégradation électro-photocatalytique d'un herbicide à l'aide d'une électrode bifonctionnelle, Thèse de doctorat de l'université d'Annaba.P 73.
- [53] Akansha. K., Chakraborty. D., Sachan.G. (2019) Decolorization and degradation of methyl orange by *Bacillus stratosphericus* SCA1007. *Biocatal. Agric. Biotechnology*, 18: 101044.
- [54] J. Kaur et al., (2023) Reactive Black-5, Congo Red and Methyl Orange: Chemical Degradation of Azo-Dyes by *Agrobacterium*. *Water*, 15 : 1664.
- [55] Allat. L., Delimi. R., Mehellou. A. (2022) Mitigation of an anion exchange membrane fouling by coupling electro dialysis to anodic oxidation. *Chemical Engineering Research and Design*, 186: 136-148.
- [56] Paul Tamas. A. (2004) Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, mémoire pour l'obtention du grade de maitre ès sciences université LAVAL QUEBEC.P24-25.
- [57] Bensmaili. A. (2019) Etude paramétrique de procédé d'oxydation anodique pour l'élimination des polluants émergents. Dégradation et minéralisation de l'ibuprofène, aténolol et oxytétracycline, Mémoire de Master .P36- 37.
- [58] Min. J., Kim. H., Oh. J., Ryu. H., Park. Y. (2021) Flow velocity and cell pair number effect on current efficiency in plating wastewater treatment through electro dialysis. *Environmental Engineering Research*, 26:2.
- [59] Lin. L., Ren.j., Tian.n., Zhou.Y., Sun.G. (2013) In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution : the effects of concentration .*journal of Electroanalytical chemistry*, 688:165-171.