

## **Mémoire de Master**

Présenté par

**M<sup>elle</sup> IBELHOULEN Sarah & M<sup>elle</sup> IZEM Wafa**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

### **Thème**

***Valorisation des chutes de ferraille en électrodes utilisées  
dans le procédé d'électrocoagulation afin d'éliminer  
le colorant rouge basique 46***

Soutenance prévue le : 05/10/2021

Devant le jury composé de :

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	
<b>M<sup>me</sup> AISSANI Farida</b>	Professeur à U.A.M.B	Présidente
<b>M<sup>me</sup> MADI Katia</b>	Maître de conférences à U.A.M.B	Rapporteur
<b>M<sup>r</sup> YAHIAOUI Idris</b>	Maître de conférences à U.A.M.B	Examineur
<b>M<sup>me</sup> KHENNICHE Lamia</b>	Maître de conférences à U.A.M.B	Examinatrice

**Année universitaire : 2020/2021**

# Remerciements

*Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.*

*On tient à exprimer nos grâtes et remerciements à notre promotrice Mme K.*

*MADI*

*D'avoir accepté à nous encadrer, ainsi que pour son suivi, pour son orientation, ses conseils, sa disponibilité et pour le temps qu'elle nous a consacré tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la confiance qu'elle nous a accordée.*

*Nous remercions infiniment les membres de jury de soutenance M<sup>me</sup> AISSANI, M<sup>r</sup> YAHIAOUI et M<sup>me</sup> KHENNICHE qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail.*

*Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents.*

*A mon frère et mes sœurs.*

*A ma camarade « **IZEM Wafa** » et toute sa famille.*

*A Toute ma famille et mes amis.*

*A ceux qui me sont chers.*

**Sarah**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs Années d'études à :*

***Mes chers et respectueux parents** en récompense à leurs sacrifices et à leur clairvoyance qui nous ont servi et me serviront tout au long de ma vie*

***Mes grands-parents** qui m'ont toujours encouragé durant mon parcours  
Universitaire*

***Mes chers frères et sœurs** pour leur soutien.*

*Ma chère camarade « **IBELHOULEN Sarah** » et à toute sa famille.*

*Tous mes amis avec lesquels j'ai passé cinq années inoubliables.*

*Tous les enseignants de la spécialité de Génie des procédés.*

*Tous les enseignants de la faculté Sciences et Technologies qui ont participé à ma formation durant mes cinq années du cursus universitaire sans les nommer, car la liste est longue et le risque est grand d'en oublier.*

*Toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.*





# Sommaire

# Sommaire

---

## Sommaire

Liste des Abréviations

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction ..... 1

### Chapitre I

#### Synthèse bibliographique

**I.1 Colorants ..... 3**

I.1.1 Historique des colorants ..... 4

I.1.2 Utilisation et application des colorants ..... 4

I.1.3 Nature des colorants textiles ..... 4

I.1.3.1 Colorants naturels ..... 4

I.1.3.2 Colorants synthétiques ..... 4

I.1.4 Classification des colorants ..... 5

I.1.4.1 Classification chimique ..... 5

I.1.4.2 Classification tinctoriale ..... 5

I.1.5 Colorants azoïques ..... 5

I.1.5.1 Définition des colorants azoïques ..... 5

I.1.6 Nécessité de traiter les effluents textiles ..... 6

I.1.7 Procédés d'élimination des colorants ..... 7

**I.2 Procédé d'électrocoagulation ..... 9**

I.2.1 Principe du procédé d'Electrocoagulation ..... 9

I.2.2 Réactions électrochimiques aux électrodes en fer ..... 10

I.2.3 Configuration des électrodes ..... 11

I.2.4 Avantages et inconvénients du procédé ..... 12

I.2.4 Paramètres influençant le procédé d'EC ..... 12

I.2.4.1 Influence de la densité de courant ..... 12

I.2.4.2 Influence du pH ..... 15

I.2.4.3 Influence de la concentration initiale ..... 17

**Références bibliographiques**

# Sommaire

---

## Chapitre II

### Plans d'expériences

<b>II.1 Formules de codage .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2 Modélisation par les plans d'expériences .....</b>	<b>21</b>
II.2.1 Plans factoriels complets <b><i>a</i></b> deux niveaux .....	23
II.2.1.1 Calcul des coefficients du modèle .....	23
II.2.1.2 Analyse statique .....	24
II.2.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients .....	24
II.2.1.2.2 Validation du modèle .....	25
II.2.1.2.3 Coefficient de détermination .....	26
II.2.1.2.4 Analyse des résidus .....	27
II.2.2 Plans composites centrés .....	27
II.2.2.1 Propriétés des plans composites .....	28
<b>Références bibliographiques</b>	

## Chapitre III

### Matériels et méthodes

<b>III.1 Dispositif expérimental.....</b>	<b>32</b>
III.1.1 Electrodes utilisées .....	33
<b>III.2 Produits et réactifs .....</b>	<b>33</b>
III.2.1 colorant utilisé .....	33
<b>III.3 Mode opératoire .....</b>	<b>34</b>
III.3.1 Préparation des solutions .....	34
III.3.2 Mise en œuvre expérimentale .....	34
<b>III.4 Méthode d'analyse .....</b>	<b>35</b>
III.4.1 Spectrophotométrie UV. Visible .....	35
<b>Références bibliographiques</b>	

## Chapitre IV

### Cinétique d'électrocoagulation

<b>IV.1 Effet de la nature des électrodes sur l'élimination du colorant .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.2 Cinétique d'électrocoagulation .....</b>	<b>38</b>
IV.2.1 Influence de la densité de courant .....	38
IV.2.2 Influence du pH .....	40



# Sommaire

---

IV.2.3 Influence de la concentration initiale .....	41
---	----

## Chapitre v

### Modélisation et optimisation

<b>V.1 Modélisation .....</b>	<b>43</b>
V.1.1 Plan d'expérimentation .....	43
V.1.2. Elaboration du modèle de premier degré .....	43
V.1.3 Calcul des coefficients du modèle de premier ordre .....	45
V.1.4 Analyse statistique de l'équation de régression .....	45
V.1.4.1 Vérification de la signification des coefficients .....	45
<b>V.2 Optimisation.....</b>	<b>50</b>
V.2.1 Surfaces des réponses et courbes iso-réponses .....	51
V.2.2 Validation du modèle par l'expérience .....	55
<b>Conclusion .....</b>	<b>56</b>
<b>Annexes</b>	

## Liste des abréviations

---

### Liste des abréviations

**A, B, C et D** : points expérimentaux du plan factoriel

**Abs** : Absorbance

**Al** : Aluminium

**B** : Vecteur

**$b_0$**  : Terme constant de l'équation de régression

**$b_j$**  : Effets linéaires

**$b_{uj}$**  : Effets d'interaction

**$b_{jj}$**  : Effets quadratiques

**BR** : Bleu Réactif

**C** : Concentration molaire de la solution

**$C_0$**  : Concentration initiale

**$C_{jj}$**  : Éléments de la diagonal de la matrice de dispersion

**$C(t)$**  : Concentration à l'instant  $t$

**Cu** : Cuivre

**E** : Point central

**$e$**  : distance entre les électrodes

**EC** : Electrocoagulation

**F** : Fisher Snedecor

**F** :

**Fe** : Fer

**F, G, H et I** : Points axiaux forment un plan en étoile.

## Liste des abréviations

---

**f** ( $n_0 - 1$ ) : Nombre de degrés de liberté

**f** ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ) : Facteurs contrôlés

**H<sub>2</sub>O** : Eau

**H<sub>2</sub>** : Gaz d'Hydrogène

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique

**HCl** : Acide chlorhydrique

**i** : densité de courant

**I<sub>0</sub>** et **I** : Intensités du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant respectivement

**K** : Nombre de facteurs

**l** : Nombre de coefficients significatif

**l** : Longueur de l'échantillon en cm

**M** : Nombre de répétitions pour chaque essai

**N** : Nombre d'expériences

**NaCl** : Chlorure de Sodium

**n<sub>f</sub>** : Essais d'un plan factoriel complet

**n<sub>0</sub>** : Essais au centre du domaine

**N<sub>f</sub>** : Nombre d'essais du plan factoriel

**N<sub>0</sub>** : Nombre d'essais en étoiles

**n<sub>0</sub>** : Nombre d'essais au centre du domaine

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**P** : Phosphore

## Liste des abréviations

---

**pH** : potentiel d'hydrogène

**R** : Rendement

**RB46** : Rouge Basique 46

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de détermination

$\overline{R^2}$  : Valeur corrigé du coefficient de régression multiple

**SPD** : Sous-produits de chloration

**S<sub>i</sub><sup>2</sup>** : Variances de sondage

**S<sub>rep</sub><sup>2</sup>** : Variance de reproductibilité

**S<sub>bj</sub>** : L'écart quadratique moyen

**S<sub>rés</sub><sup>2</sup>** : Variance résiduelle

**TMH** : Trihalométhanes

**t** : temps

**T** : Température

**UV. Visible** : Ultra-Violet Visible

**V** : Volume

**x<sub>i</sub>** : Facteurs ou variables codées d'entrée du système

**x<sub>j</sub>** : Coordonnées des facteurs

**x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> ...x<sub>k</sub>** : Variables centrées réduites ou variables codées

**[X<sup>T</sup>X]<sup>-1</sup>** : Matrice inverse de la matrice [X<sup>T</sup>X]

**[X]** : Matrice des variables indépendantes

**y** : Réponse expérimentale

## Liste des abréviations

---

$Y$  : Réponse du système

$\hat{y}$  : Valeur prédite par le modèle

$z_1, z_2 \dots z_k$  : Facteurs contrôlés (variables réelles)

$z_1^\circ, z_2^\circ \dots z_k^\circ$  : Variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$\Delta Z_j$  : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$

$Z_{\min}$  : Valeur minimale de la variable réelle

$Z_{\max}$  : Valeur maximale de la variable réelle

$Z_j$  exprimés en variables centrées réduites

$\omega$  : distance

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde maximale

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction du chromophore

$\varepsilon$  : Erreur expérimental

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\omega$  : Vitesse d'agitation

## Liste des abréviations

---

## Liste des figures

---

### Liste des figures

#### Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Figure I.1</b> Schéma du principe de l'électrocoagulation .....	10
<b>Figure I.2</b> Influence de la densité de courant sur l'élimination du phosphore Conditions : [P] <sub>0</sub> = 52 mg/L, pH= 4 et t= 100 mn .....	13
<b>Figure I.3</b> Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46 Conditions : T = 35 °C, pH = 8 et w= 120 tr/min .....	14
<b>Figure I.4</b> Influence de la densité de courant sur le rendement d'élimination de l'huile Conditions : [huile] <sub>0</sub> = 0,99 g/L, pH= 2 et T= 25 °C .....	15
<b>Figure I.5</b> Influence de la densité de courant sur le rendement d'élimination des ions du cuivre Conditions : [Cu <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 1,99 g/L, pH= 3 et T= 25 °C .....	15
<b>Figure I.6</b> Influence du pH sur le rendement l'élimination de l'huile Conditions : [huile] <sub>0</sub> = 0,99 g/L, i= 0,9 mA/cm <sup>2</sup> et T= 25 °C. ....	16
<b>Figure I.7</b> Influence du pH sur le pourcentage l'élimination Cu <sup>2+</sup> Conditions : [Cu <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 1,99 g/L, i= 0,9 mA/cm <sup>2</sup> et T= 25 °C. ....	17
<b>Figure I.8</b> Influence de la concentration initiale sur l'élimination du phosphore sur les électrodes de fer et d'aluminium. Conditions : I= 20 A/m <sup>2</sup> et pH= 4 .....	18
<b>Figure I.9</b> Influence de la concentration initiale sur l'élimination du bleu réactif .....	19

#### Chapitre II : Plans d'expériences

<b>Figure II.1</b> Schéma de principe des plans d'expériences .....	20
<b>Figure II.2</b> Variables centrées réduites .....	21
<b>Figure II.3</b> Disposition des points expérimentaux d'un plan factoriel à deux niveaux et trois paramètres (2 <sup>3</sup> ) .....	23
<b>Figure II.4</b> Plan composite pour l'étude de deux facteurs (k=2) .....	28

#### Chapitre III : Matériels et méthodes

<b>Figure III.1</b> Dispositif expérimental .....	32
<b>Figure III.2</b> Electrodes (Bout de Ferraille) .....	33
<b>Figure III.3</b> Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Basique 46 à $\lambda_{max} = 531$ nm .....	36

## Liste des figures

---

### Chapitre IV : cinétique d'électrocoagulation

- Figure IV.1** Rendement d'élimination du colorant RB46 en fonction de temps et du type d'électrode. Conditions :  $C_0= 7 \text{ mg/L}$ ,  $i= 44,55 \text{ mA/cm}^2$  et  $\text{pH}= 7,5$  ..... 38
- Figure IV.2** Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46 Conditions :  $C_0= 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}= 7,88$  et  $t= 30 \text{ min}$ . ..... 39
- Figure IV.3** Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46 Conditions :  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}= 7,88$  et  $t= 30 \text{ min}$ . ..... 40
- Figure IV.4** Influence du pH sur l'élimination du colorant RB46 Conditions opératoires :  $C_0= 10 \text{ mg/L}$ ,  $i= 80 \text{ mA/cm}^2$ . ..... 41
- Figure IV.5** Influence de la concentration initiale sur l'élimination du colorant rouge basique 46 Conditions  $i= 80 \text{ mA/cm}^2$  et  $\text{pH}= 7,88$ . ..... 42

### Chapitre V : Modélisation et optimisation

- Figure V.1** Diagramme des résidus ..... 49
- Figure V.2** Interaction entre la densité de courant et la concentration initiale en colorant .... 50
- Figure V.3** Interaction entre le pH et la densité de courant ..... 50
- Figure V.4** Surfaces de réponses dans le plan pH – densité de courant  $C_0= 52,5 \text{ mg/L}$ . ..... 52
- Figure V.5** Courbes iso-réponses dans le plan pH – densité de courant  $C_0= 52,5 \text{ mg/L}$ . ..... 52
- Figure V.6** Surfaces de réponses dans le plan pH – concentration initiale ( $i= 67,86 \text{ mA/cm}^2$ ). ..... 53
- Figure V.7** Courbes iso-réponses dans le plan pH – concentration initiale  $i= 67,86 \text{ mA/cm}^2$ . ..... 53
- Figure V.8** Surfaces de réponses dans le plan densité de courant – concentration initiale  $\text{pH}= 6,5$ ). ..... 54
- Figure V.9** Courbes iso-réponses dans le plan densité de courant – concentration initiale ( $\text{pH}= 6,5$ ). ..... 54
- Figure V.10** Spectres de l'absorbance de la solution de RB46 en fonction du temps d'électrocoagulation. Conditions :  $C_0= 52,5 \text{ mg/L}$  ;  $i= 67,86 \text{ mA/cm}^2$  ;  $\text{pH}= 6,5$ ..... 55



## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

#### Chapitre I : synthèse bibliographique

<b>Tableau I.1</b> Classification des colorants selon leur structure .....	5
--	---

#### Chapitre II : Plans des expériences

<b>Tableau II.1</b> Valeurs de $\omega$ et de $n_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite	30
---	----

#### Chapitre III : Matériels et méthodes

<b>Tableau III.1</b> caractéristique et structure chimique de la molécule étudiée .....	34
---	----

#### Chapitre V : Modélisation et optimisation

<b>Tableau V.1</b> Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux. ....	43
--	----

<b>Tableau V.2</b> Matrice des essais du plan factoriel complet ( $2^k=3$ ) .....	44
---	----

<b>Tableau V.3</b> Valeurs des réponses des essais au centre .....	45
--	----

<b>Tableau V.4</b> Valeurs des coefficients de l'équation de régression .....	45
---	----

<b>Tableau V.5</b> Valeurs des $t_j$ .....	45
--	----



# **Introduction générale**

### Introduction générale

Le problème des déchets solides se pose avec acuité. Ces derniers sont constitués principalement de verre, de sachets et bouteilles en plastique, de papier et carton, d'objets métalliques, de textiles, etc. Bon nombre de ces déchets solides sont souvent abandonnés à un coin de rue, au niveau des chantiers ou sur la voie publique constituant ainsi des décharges sauvages source de nuisances à l'environnement. La mise en décharge est la méthode la plus utilisée pour le traitement des déchets solides. Cependant, ce procédé génère un autre type de pollution suite à la formation de lixiviats par contact des eaux de pluies avec ces déchets.

Face à la production élevée de ce type de déchets, notamment métalliques, leur valorisation devient un enjeu économique et environnemental important. Pour ce faire, des efforts multiples doivent être fournis afin de protéger l'environnement et de sauvegarder une partie des ressources naturelles aux générations futures.

Dans ce projet, nous avons cherché à valoriser des chutes de ferraille des chantiers de construction en électrodes utilisées dans le procédé d'électrocoagulation afin de traiter des eaux polluées par les colorants. Le choix des colorants est lié à leur large utilisation dans l'imprimerie, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'élimination du colorant Rouge Basique 46 (RB46) par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des déchets métalliques en guise d'électrodes.

Le présent manuscrit est scindé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur les colorants et plus particulièrement les colorants textiles, leurs classifications, leurs impacts sur l'environnement, le procédé d'électrocoagulation en citant quelques résultats rapportés par différents chercheurs sur l'influence des paramètres opératoires sur le taux d'élimination des polluants par le procédé d'électrocoagulation.

Le second chapitre est destiné aux plans d'expériences. Une description détaillée sur la méthode utilisée pour trouver le modèle mathématique permettant de simuler le rendement d'élimination du colorant en fonction des paramètres opératoires a été présentée.

## **Introduction générale**

---

Le troisième chapitre présente le matériel et la méthode d'analyse utilisée. Le protocole expérimental y est également décrit.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus. La cinétique et l'interprétation des résultats lors de l'étude des paramètres influents sur l'élimination du colorant sont présentés.

Enfin, le dernier chapitre aborde l'élaboration du modèle du premier degré reliant le taux d'élimination du colorant en fonction des paramètres opératoires par la méthodologie des plans d'expériences.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives concernant le procédé utilisé.



**Chapitre I**  
**Etude bibliographique**

## Chapitre I

### Etude bibliographique

Les effluents textiles contenant des colorants réactifs sont souvent très complexes et nécessitent des traitements intensifs. Ces effluents industriels sont chargés de matières polluantes de différents types : organiques, minérales, microbiologiques etc., ceci confère à ces effluents un caractère agressif et nuisible pour le milieu récepteur. Pour s'affranchir de la pollution responsable de nombreux dégâts infligés à l'environnement et de la santé publique, de nombreux procédés sont mis en œuvre. Parmi ceux-ci, les techniques de traitement électrochimiques, telle que l'électrocoagulation qui prend de plus en plus d'importance.

L'objectif de ce chapitre est de présenter une synthèse bibliographique, regroupant des généralités sur les colorants et leurs classifications, et vise surtout à décrire le procédé ainsi le principe de fonctionnement de l'électrocoagulation. Cette synthèse est basée sur les résultats rapportés dans des publications récentes.

#### I.1 Colorants

##### I.1.1. Historique des colorants

Dès le début de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Ces colorants utilisés pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient d'origine naturelle [1].

En 1856 le chimiste anglais Perkin [2] a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) pour soigner la malaria. Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels. Selon Mansour et al. [2], la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an.

##### I.1.2 Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [3] :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).

- Colorants alimentaires (industrie agroalimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport ...
- Colorants textiles à usage médical.

### **I.1.3 Nature des colorants textiles**

#### **I.1.3.1 Colorants naturels**

Les colorants d'origine végétale sont extraits à partir des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits à partir d'insectes comme le kermès, la cochenille, des mollusques comme le pourpre, ou bien à partir des micro-organismes.

Néanmoins, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines. Ils sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. On peut distinguer deux types de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve [4].

#### **I.1.3.2 Colorants synthétiques**

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont des propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominant aujourd'hui le marché [1, 4].

### I.1.4 Classification des colorants

#### I.1.4.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore. Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines (Tableau I.1) [5].

#### I.1.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [5]. Les différentes catégories tinctoriales sont données dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Classification des colorants selon leur structure [6]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants azoïques; Colorants anthraquinoniques; Colorants indigoïdes; Colorants xanthène; Phtalocyanines; Colorants nitrés et nitrosés.	Colorants acides (anioniques); Colorants basiques (cationiques); Colorants de cuve; Colorants directs; Colorants à mordants; Colorants réactifs; Colorants dispersés.

#### I.1.5 Colorants azoïques

La présente étude étant consacrée à l'élimination d'un colorant un colorant azoïque par électrocoagulation, nous nous intéresserons donc à cette classe de colorants.

##### I.1.5.1. Définition des colorants azoïques

On nomme « azoïque » tout composé caractérisé par le groupement fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements « Alkyle » ou « Aryles » identiques [1].



Les premiers travaux décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits ont été réalisés en 1858 par Peter Griess et Mitscherlich ont découvert l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  en 1863. Bauer et al., Ganach et al., O'Neil et al. et Pandey et al. [7, 8, 9, 10] ont rapporté que les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes. Quant à Zollinger [11], il a rapporté le chiffre de 60 à 70% des colorants synthétiques. On peut dire que ces chiffres sont proches.

À l'issue du procédé de coloration, Bauer et al. [7] ont trouvé qu'une quantité non négligeable (10 à 15 %) des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [12].

### I.1.6 Nécessité de traiter les effluents textiles

La présence de couleurs et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques. Les rejets des teintureries qui sont réparties en deux types, les rejets évidents et les rejets à long terme représentent des dangers réels et prouvés pour l'environnement [6].

#### ➤ *Dangers évidents*

- *Eutrophisation :*

Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement [13] ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants [14].

Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [1].

- *Sous-oxygénation :*

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne en oxygène [15]. Il a été estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de

matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ *Couleur, turbidité, odeur :*

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Willmott et al., [16] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  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 [6].

➤ *Dangers à long terme :*

➤ *Persistence :*

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles [6].

➤ *Bioaccumulation :*

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [6].

➤ *Cancer :*

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont [17]. Leurs effets mutagènes, tératogènes, ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [18], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [19].

➤ *Sous-produits de chloration (SPD) :*

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [20].

### I.1.7 Procédés d'élimination des colorants [2]

#### ❖ *Procédés physiques :*

- ✚ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation);
- ✚ Adsorption (sur charbon actif);
- ✚ Osmose inverse, filtration sur membrane;

#### ❖ *Procédés Chimiques :*

- ✚ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que le NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- ✚ Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- ✚ Méthode complexométrique;
- ✚ Résine échangeuse d'ions.

#### ❖ *Biologique :*

- ✚ Traitement aérobie,
- ✚ Traitement anaérobie.

### I.2 Procédé d'électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'électrocoagulation (EC) pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui a utilisé des électrodes en fer [21]. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux urbaines polluées. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium [22]. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison de son coût élevé qui était deux fois plus important que celui d'un traitement classique [23].

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina [24] se base sur les résultats de Stuart et réalise une

comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques.

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution d'autres procédés de traitement qui sont plus simples et moins coûteux. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés comme le textile, l'agroalimentaire, les semi – conducteurs...) [3].

### **I.2.1 Principe du procédé d'Electrocoagulation**

Le procédé d'électrocoagulation implique la génération in situ de coagulants par l'application d'une tension de courant continu pour oxyder une anode sacrificielle telle que Fe [25], Al [26], des électrodes hybrides Al/Fe [27], de l'acier doux [28] et de l'acier inoxydable [29], et la production d'hydrogène gazeux [27, 29, 30].

L'électro-oxydation des anodes produit des ions métalliques qui agissent comme des agents déstabilisants pour aider les particules chargées à se lier entre elles, les forçant à coaguler et à être éliminées des eaux usées [31, 32]. Le principe général du procédé est présenté ci-dessous (Figure I.1).

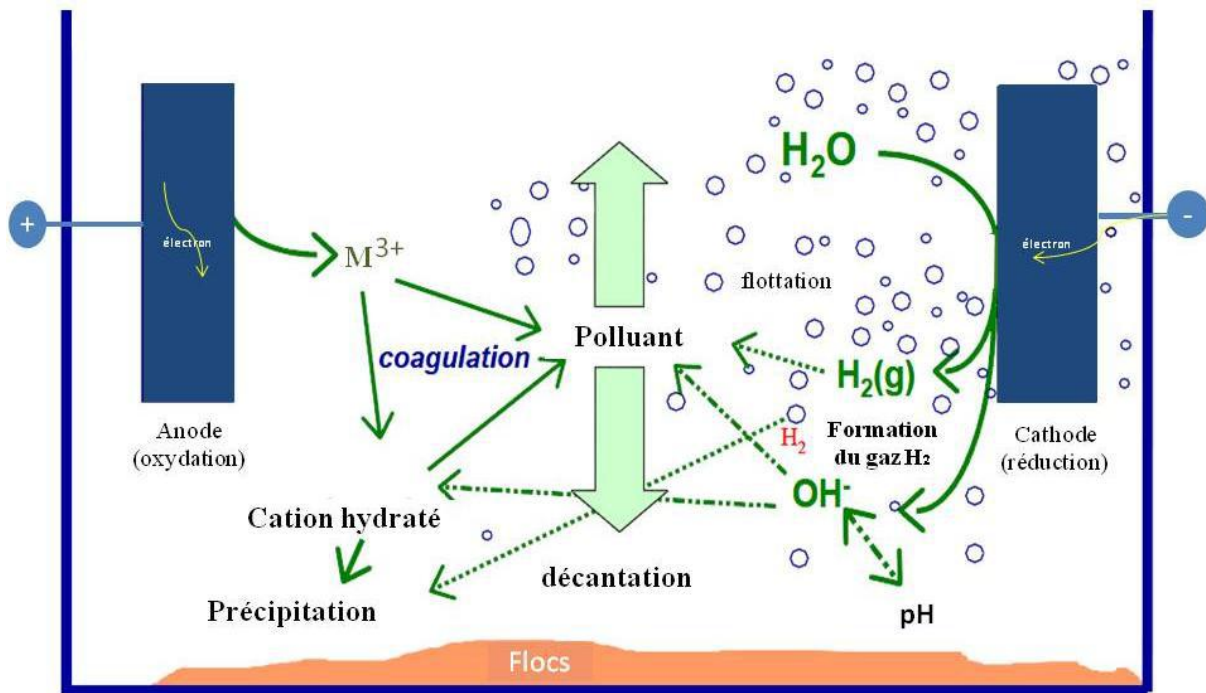


Figure 1.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation [33]

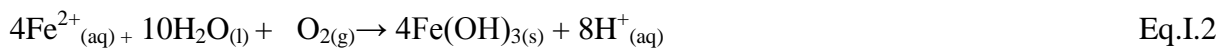
### I.2.2 Réactions électrochimiques aux électrodes en fer

L'oxydation du fer dans le système électrolytique produit l'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ) où  $n$  est égal à 2 ou à 3 (Eqs (I.2) et (I.6)).

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  [34, 35, 36] :

#### ➤ Premier mécanisme

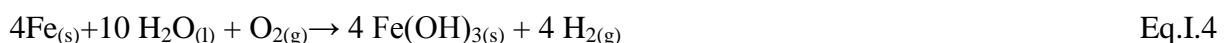
*Anode :*



*Cathode:*



*Global:*



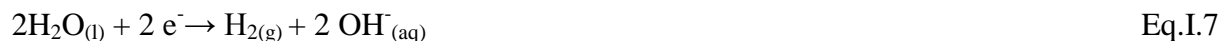
#### ➤ Deuxième mécanisme

*Anode:*





***Cathode:***



***Global:***

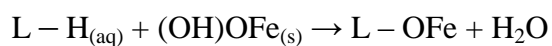


L'hydrogène généré participe donc à la flottation des floccs et élimine les composés organiques adsorbés sur les floccs.

Les hydroxydes de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{s})}$ ) restent dans la solution aqueuse sous forme d'une suspension gélatineuse, pouvant éliminer les polluants de l'eau usée soit par [37] :

➤ **Complexations de surface :**

Le polluant est comme un ligand(L) qui se fixe chimiquement à l'ion hydraté  $\text{Fe}(\text{OH})_n$



➤ **Attraction électrostatique :**

Les particules d'oxydes de fer hydratées possèdent des zones chargées positivement et négativement, qui vont attirer les charges opposées des polluants. Ces derniers seront éliminés de la solution par décantation [38].

### **I.2.3 Configuration des électrodes**

Les électrodes utilisées peuvent avoir différentes configurations, cela dépend de l'effluent à traiter. Elles peuvent se présenter sous forme de cylindre, de sphère à lits fluidisés, de boules, de fil, de tige ou de tube d'électrode de métal déployé et d'électrode plane [3, 6].

Généralement l'électrode plane est la plus utilisée, soit dans la recherche ou même dans les applications industrielles. Il est également important de noter que le nombre d'électrodes utilisées influence l'efficacité du processus d'EC. El-Marsy et al. [39], ont utilisé seulement une paire d'électrodes, tandis que Beauchesne et al. [40], ont utilisé jusqu'à huit électrodes.

### I.2.4 Avantages et inconvénients du procédé

La technique de l'électrocoagulation présente des avantages et des inconvénients.

Parmi les avantages de l'électrocoagulation :

1. Le système d'EC ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques donc pas d'impacts importants sur l'environnement [41, 42] ;
2. L'installation est simple [41] ;
3. Le processus peut être lancé en allumant l'interrupteur et il offre de meilleures capacités d'élimination pour les mêmes espèces que la coagulation chimique [41].
4. Il permet l'élimination de certains composés tels que le chrome, les nitrites, les sulfures, les cyanures et les sulfites [43].

Les inconvénients majeurs de l'EC sont principalement :

1. La conductivité de l'eau polluée est souvent faible. Afin d'avoir une bonne conductivité, l'ajout du chlorure de sodium (NaCl) est généralement nécessaire, pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité [23];
2. La formation de dépôts sur les électrodes;
3. L'utilisation de l'énergie électrique et des électrodes rend le procédé très coûteux [43].
4. L'EC ne permet pas de séparer des solutions parfaitement miscibles comme les mélanges eau-solvants oxygénés [43].

### I.2.4 Paramètres influençant le procédé d'EC

#### I.2.4.1 Influence de la densité de courant

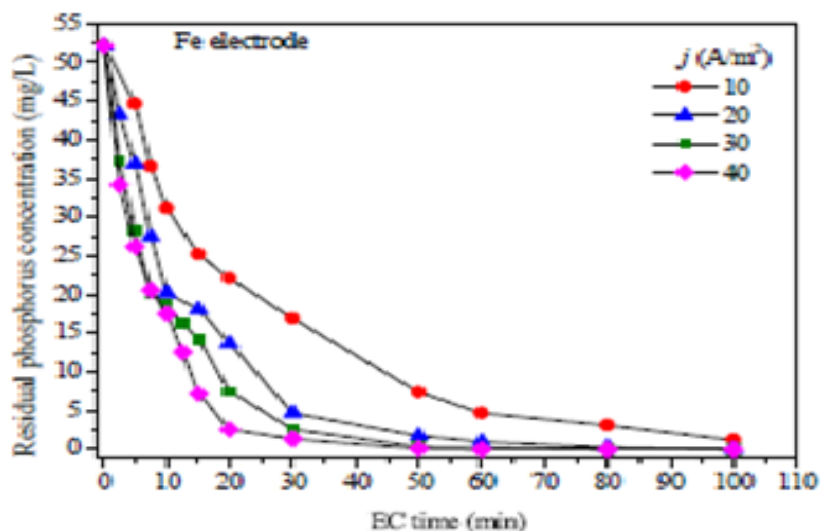
La densité de courant est un paramètre important pour contrôler le taux de réactivité dans le procédé d'EC [44].

Selon Titchou et al. [41] la densité de courant est directement liée à la quantité de coagulant formée, la taille des floes produits par l'anode et le taux de production de bulles d'hydrogène.

Et d'après une étude comparative faite par Omwene et al. [44] sur l'élimination du phosphore (P) en utilisant les électrodes en fer, les résultats du travail ont montré que le temps nécessaire pour obtenir la plus faible concentration en P a diminué avec l'augmentation de la densité de courant (Figure I.2). Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité d'ions  $Fe^{2+}$  générée par la dissolution de l'anode augmente avec la densité de courant. En effet, l'augmentation des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  produits entraîne une augmentation d'hydroxydes qui

adsorbent les microgouttelettes de phosphore, ce qui favorise la déstabilisation de l'émulsion [45, 46, 47, 48].

Par ailleurs, il a été montré que la densité de bulles de gaz augmente avec l'augmentation de la densité de courant et leur taille diminue [49, 50, 51, 52] ; ceci favorise la flottation des floes et la formation d'une espèce de mousse à la surface libre du réacteur.

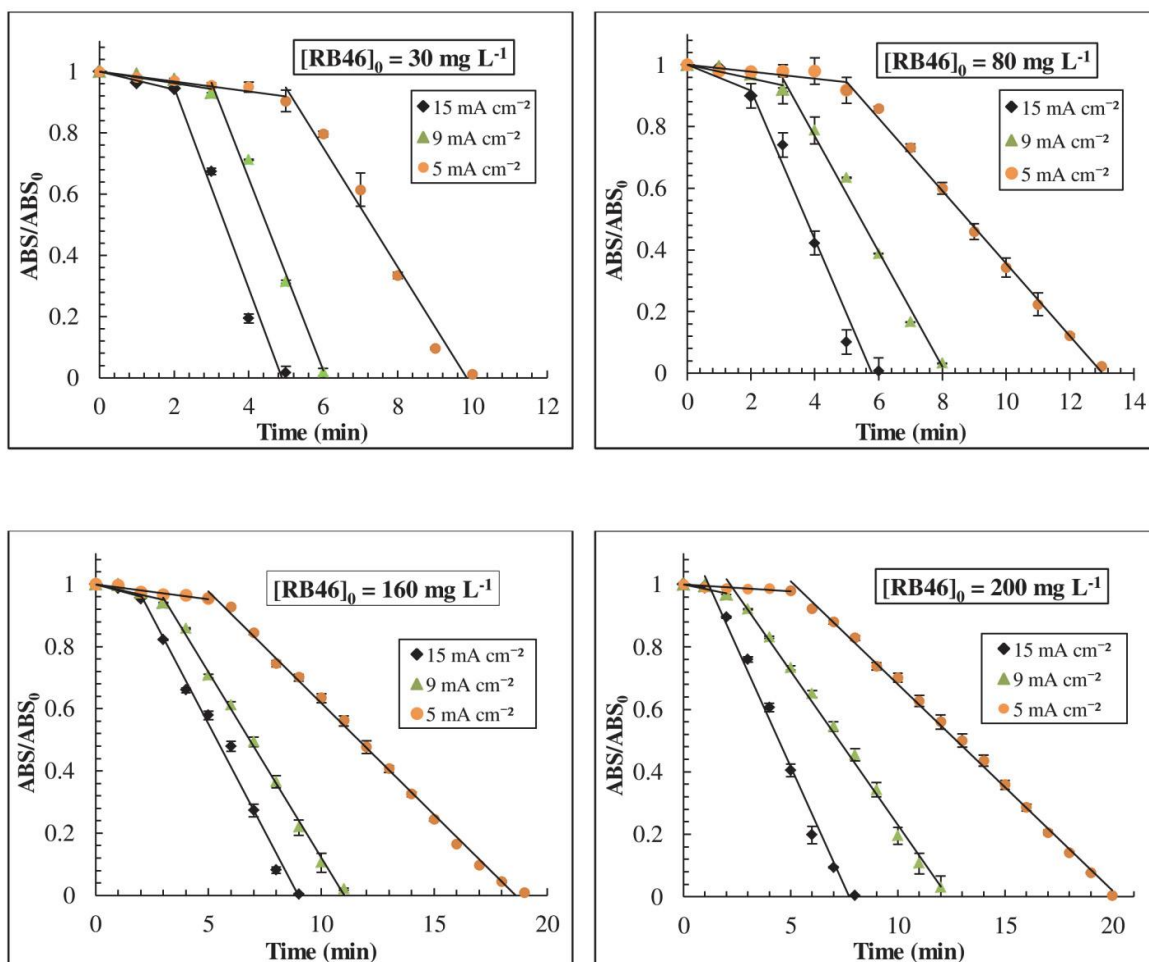


**Figure I.2 :** Influence de la densité de courant sur l'élimination du phosphore

Conditions :  $[P]_0 = 52$  mg/L, pH= 4 et  $t = 100$  mn [44]

D'autres expériences ont été réalisées par Madi-Azegagh et al. [53], pour étudier l'effet de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination du colorant RB46 en utilisant des électrodes en fer sous forme plane. Différentes concentrations (30, 80, 160, 200 mg/L) ont été testées en variant la densité de courant de 5 à 15 mA/cm<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés dans la figure I.3. Il a été montré que le temps de réaction a tendance à croître avec l'augmentation de la concentration initiale en RB46. Par contre, au fur et à mesure que la densité de courant augmente, le temps de réaction nécessaire pour obtenir une élimination similaire diminue. En effet, pour des densités de courant de 5, 9, 15 mA/cm<sup>2</sup>, une concentration initiale en RB46 de 30 et 80 mg/L diminue à 50 % à des temps de 8, 5, 4 min, respectivement. Les mêmes tendances sont observées avec des concentrations de 80, 160 et 200 mg/L.

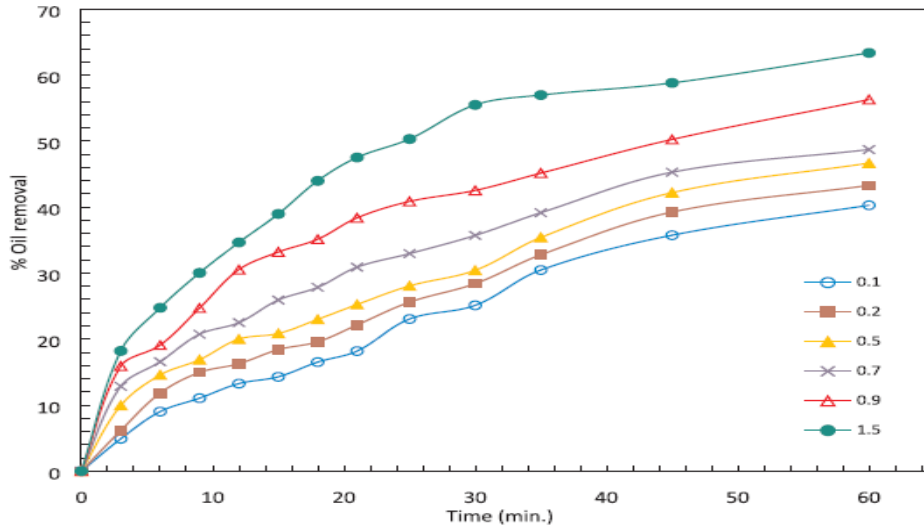




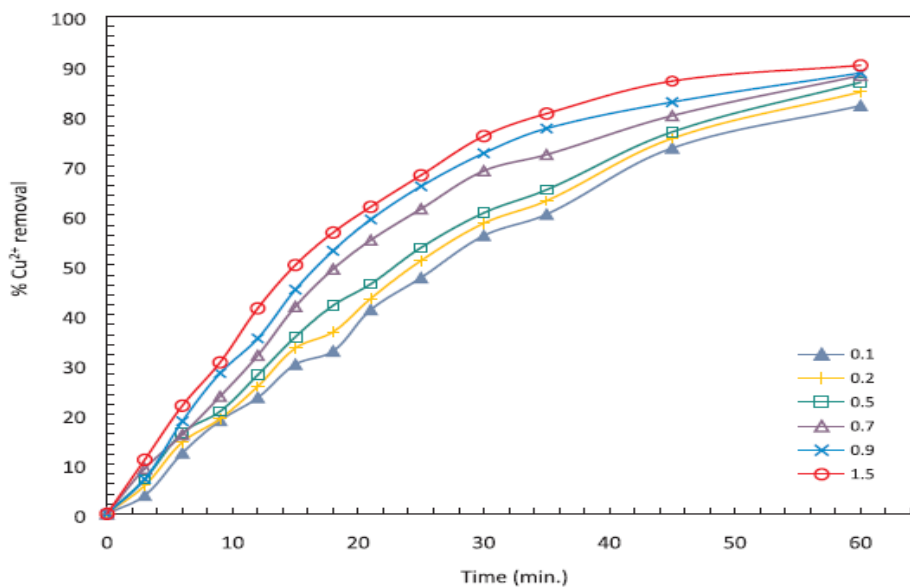
**Figure I.3 :** Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46

Conditions : =  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$  et  $w = 120 \text{ tr/min}$  [53]

Kilanya et al. [54] eux aussi ont mené une étude sur le traitement des effluents issus des installations de galvanoplastie (huile et des ions du cuivre) en utilisant des électrodes en aluminium. Les figures I.4 et I.5 montrent les résultats obtenus concernant l'évolution du pourcentage d'élimination de l'huile et du cuivre, respectivement. D'après les auteurs, l'augmentation de la densité de courant augmente également la capacité de flottaison grâce aux bulles de gaz  $\text{H}_2$  formées.



**Figure I.4 :** Influence de la densité de courant sur le rendement d'élimination de l'huile  
Conditions :  $[huile]_0 = 0,99 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [54]



**Figure I.5 :** Influence de la densité de courant sur le rendement d'élimination des ions du cuivre  
Conditions :  $[Cu^{2+}]_0 = 1,99 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [54]

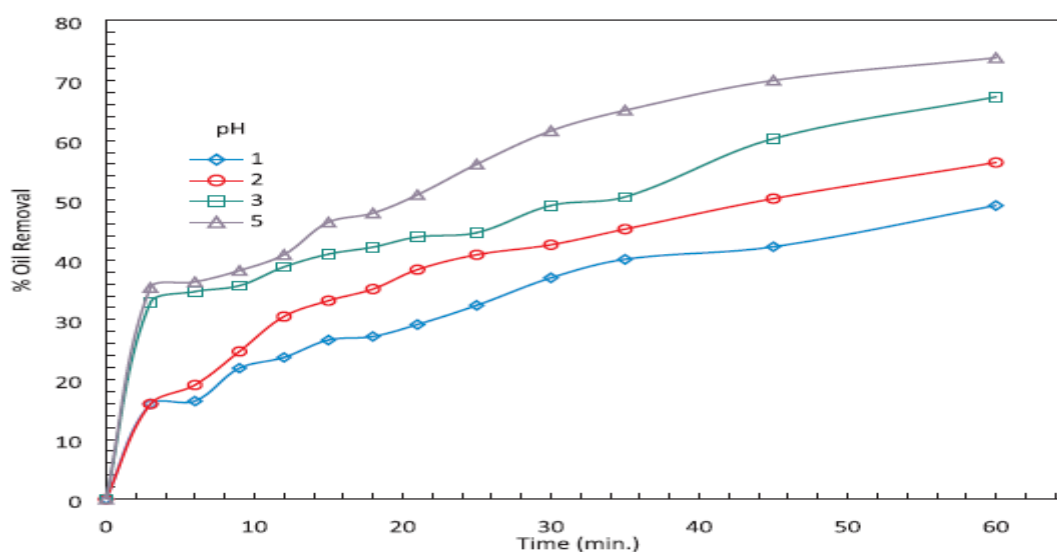
### I.2.4.2 Influence du pH

Le pH est également un paramètre clé à considérer lors du traitement par EC. En effet, le pH initial de l'effluent a un effet sur la conductivité de la solution, la dissolution des électrodes, le potentiel zêta et les espèces de fer formées [55].

## Etude bibliographique

Selon l'étude de Kilany et al. [54], le pourcentage d'élimination de l'huile augmente avec l'augmentation du pH (Figure I.6). Le faible pourcentage d'élimination de l'huile dans une solution très acide peut être attribué à la haute solubilité des hydroxydes d'aluminium.

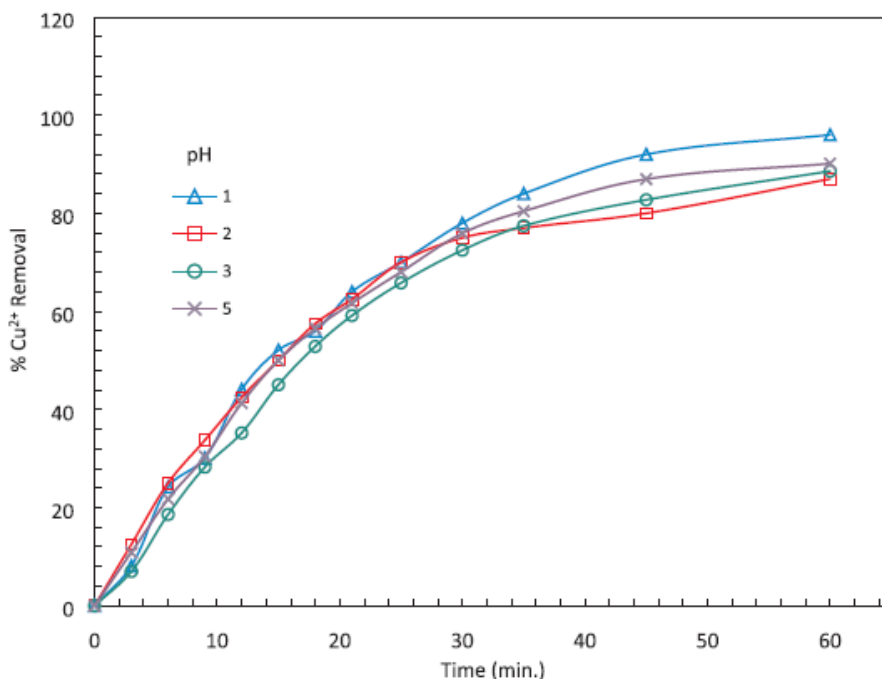
Les composés d'aluminium formés dans la gamme de pH 4 - 5 sont plus efficaces que les composés formés en-dessous de pH 4. La formation des :  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  sont obtenus avec un  $\text{pH} < 4$  ; tandis que dans la gamme de pH de 4 à 5 les composés formés sont :  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ .



**Figure I.6 :** Influence du pH sur le rendement l'élimination de l'huile

Conditions :  $[\text{huile}]_0 = 0,99 \text{ g/L}$ ,  $i = 0,9 \text{ mA/cm}^2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [54].

Alors que dans le cas de l'élimination des ions du cuivre, les résultats montrent que le pH a peu d'effet sur le rendement d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure I.7), probablement à cause de la contribution significative de l'élimination du cuivre par dépôt cathodique [56].



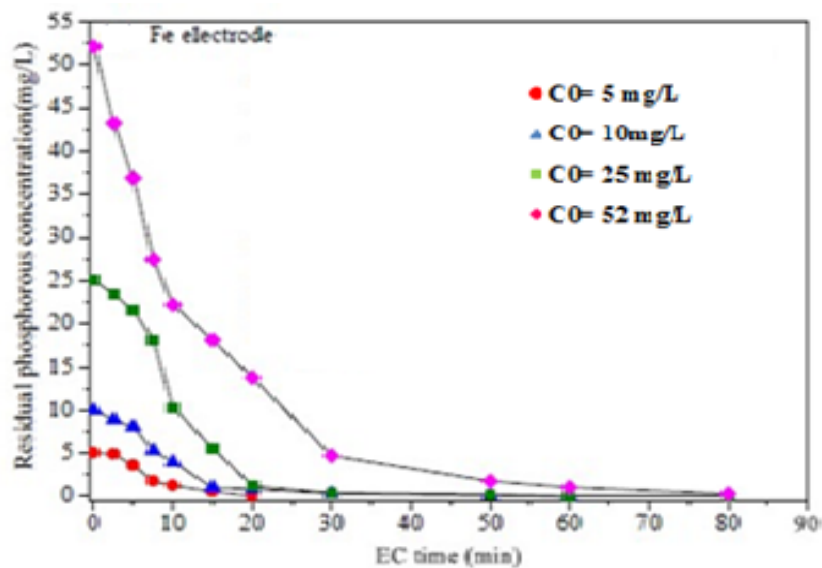
**Figure I.7 :** Influence du pH sur le pourcentage l'élimination  $\text{Cu}^{2+}$   
Conditions :  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,99 \text{ g/L}$ ,  $i = 0,9 \text{ mA/cm}^2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [54].

### 1.2.4.3 Influence de la concentration initiale

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'électrocoagulation. A titre d'exemple, Omwene et al. [44] ont étudié l'influence de la concentration initiale en phosphore par le procédé d'EC à différentes concentrations initiales, à savoir : 5, 10, 25 et 52 mg/L, en fixant le pH initial du milieu à 4 et la densité de courant à  $20 \text{ A/m}^2$ , en utilisant deux types d'électrodes, en fer et en aluminium (Figure I.8). D'après les résultats obtenus, la cinétique du phosphore est très élevée au début du processus d'EC c'est-à-dire entre 2,5 et 15 min puis l'élimination devient de plus en plus lente. Les courbes illustrées dans la figure I.8 montrent une tendance similaire à la fin de l'expérience, ceci est attribué à la faible présence des oxydes métalliques hydratés générés. Il est également constaté que l'efficacité de l'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phosphore. Dans le cas de l'utilisation des électrodes en Fe pour une concentration initiale en phosphore de 5 mg/L, le rendement de son élimination obtenu au bout de 2,5 min est de 2,6 %, puis il augmente plus rapidement pour atteindre un rendement de 64,8% au bout de 7,5 min, à 20 min une élimination presque totale est observée (99,98 %).

De plus, pour des concentrations initiales de 10 et 25 mg/L avec le même type d'électrode, les temps requis pour éliminer totalement le polluant de l'effluent (un rendement

de 99,99 %) sont de 60 min et 80 min, respectivement. Concernant la concentration initiale la plus élevée qui est de 52 mg/L, un temps d'EC de 100 min est nécessaire.

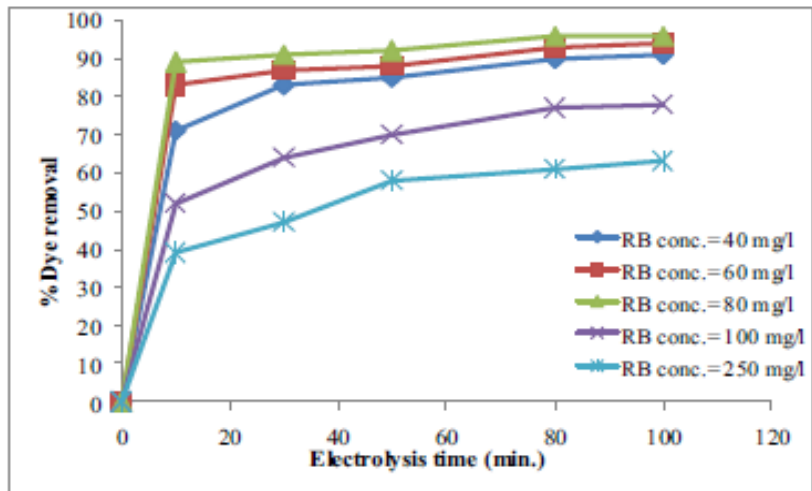


**Figure I.8 :** Influence de la concentration initiale sur l'élimination du phosphore sur les électrodes de fer

Conditions :  $I = 20 \text{ A/m}^2$  et  $\text{pH} = 4$  [44].

Dans une autre étude rapportée par Hussein et al. [57] sur l'élimination d'un colorant bleu réactif (BR) par EC en utilisant des électrodes en aluminium, le suivi de l'élimination du colorant BR a été réalisé pour différentes concentrations initiales en BR à savoir : 40, 60, 80, 100 et 250 mg/L (Figure I.9).

Les résultats ont montré que lorsque la concentration de colorant est inférieure ou égale à 80 mg/L, des taux d'élimination de 96% sont atteints. Lorsque la concentration en colorant a été augmentée jusqu'à 250 mg/L, le taux d'élimination a baissé jusqu'à 61% en raison du nombre insuffisant de floes d'hydroxyde métallique pour adsorber toutes les molécules du polluant. Quand la densité de courant est constante, la concentration en ions d' $\text{Al}^{3+}$  provenant de l'anode est elle aussi constante, par conséquent, la quantité de floes est également constante, par conséquent l'excès de molécules de colorant ne peut plus être éliminé. Donc l'efficacité de l'élimination du colorant diminue lorsque la concentration en colorant augmente.



**Figure I.9** : Influence de la concentration initiale sur l'élimination du bleu réactif [57].

### Références bibliographiques

- [1] H. Benmansour et O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati, «Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods». *Journal of Water Science*, 210 (2011) 24 (3).
- [2] B. Maba, « Dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par le procédé fenton en utilisant la latérite ». Mémoire de master, Burkina Faso (2014).
- [3] R. Hadidane et H. Boussalem, « Elimination de la pollution industrielle de textile par électrocoagulation ». Mémoire de master, Université de Msila, Algérie (2020).
- [4] D. Salmi et K. Slimani, « Application de l'électroflottation-électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS ». Mémoire de master, Université Bejaïa (2014).
- [5] S. Guergour, « Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton ». Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Algérie (2014).
- [6] S. Alem, « Etude comparative entre coagulation-floculation et électrocoagulation-électroflotation ». Mémoire de master, Université de Bejaia, Algérie (2016).
- [7] C. Bauer, P. Jacques et A. Kalt, « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub> ». *Journal Photochemistry and Photobiology a Chemistry*, 140 (2001) 87-92.
- [8] R. Ganesh, G.D. Boardman et D. Michels, « Fate of azo dyes in sludges ». *Water Research*, 28 (1994) 1367- 1376.
- [9] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, et W. Delée, « Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review ». *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (1999) 10009–10018.
- [10] A. Pande, P. Singh et L. Iyengar, « Bacterial decolorization and degradation of azo dyes ». *International Biodeterioration Biodegradation*, 59 (2007) 73-84.

## Etude bibliographique

---

- [11] H. Zollinger, « Color chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments ». *angewandte Chemie International*, (2004) 5291-5292.
- [12] U. Pagga et D. Brown., « The degradation of dye stuffs: part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests ». *Chemosphere*, 15 (1986) 479-491.
- [13] R.O.Yuseuf et J.A. Sonibare, « Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications ». *Journal Global Nest International*, 6 (2004)212-221
- [14] k G. Kaushi, M. Gopal et I.S. Tha kur, « Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor ». *Bioresour Technologie*, 101 (2010) 4296- 4305.
- [15] S.E. Manahan. *Environmental chemistry*. Lewis publishing, 6<sup>eme</sup> édition, Atlanta, GA, USA (1994).
- [16] N.J. Willmott., J.T. Guthrie et G. Nels, « The biotechnology approach to colour removal from textile effluent ». *Journal Society Dyers and Colourists*, 114 (1998) 38-41.
- [17] R. Ganesh, « Fate of azo dye in sludges ». Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, (1992).
- [18] M.A. Brown., S.C. Devito, « Predicting azo dye toxicity. Critical review in environ ». *Science and thechnologie*, 12 (1993) 405-414.
- [19] S.J.Culp, F.A. Beland, R.H. Helflich, « Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green ». *Mutation research* 506-507 (2002) 55-63.
- [20] C. Mills., R.J. Bull., K.P. Cantor, « Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts ». *Maladie chronique au Canada*, (1998) 193.
- [21] T. Picard, « Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation ». Thèse de doctorat, Université de Limoges (2000).
- [22] P. Holt, « Electrocoagulation: Unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process ». Thèse de doctorat, Université de Sidney (2002).



## Etude bibliographique

---

- [23] M. Bennajah, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [24] C. F. Bollina, « Possibilities of the electric coagulator for water treatment ». *Water and Sewage*, 3(1947) 21-25.
- [25] M.S. Secula, I. Cretescu, S. Petrescu, « An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation ». *Desalination* 277 (2011) 227–235.
- [26] N. Liu, Y. Wu, « Removal of methylene blue by electrocoagulation: A study of the effect of operational parameters and mechanism ». *Ionics* 25 (2019) 3953–3960.
- [27] G. Chen, « Electrochemical technologies in wastewater treatment ». *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 11–41.
- [28] A. M. Manilal, P.A. Soloman, C.A. Basha, « Removal of oil and grease from produced water using electrocoagulation ». *Journal of hazardous toxic & radioactive waste*, 24 (2020) 04019023.
- [29] F.E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, R. Ait Akbour, M. Hamdani, « Batch elimination of cationic dye from aqueous solution by electrocoagulation process ». *Mediterranean Journal of Chemistry*, 10 (2020a) 1–12.
- [30] E. Yuksel, M. Eyvaz, E. Gurbulak. « Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes ». *Environmental Program Sustainable Energy Journal*, 32 (2013) 60–68.
- [31] M. lizadeh, E. Ghahramani, M. Zarrabi, S. Hashemi. « Efficient de-colorization of methylene blue by electro-coagulation method: comparison of iron and aluminum electrode ». *Journal Chemical Engineering IJCCE*, 34 (2015) 39–47.
- [32] O. Sahu, B. Mazumdar, P.K. Chaudhari. « Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review ». *Environmental Science Pollution Research* 21 (2014) 2397–2413.
- [33] S. Zodi, « Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape

## Etude bibliographique

---

de séparation : application à l'industrie textile et papetière ». Université de Lorraine, France (2012).

[34] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sokhabi et A. Tizpar. « Decolorization of orange by electrocoagulation method ». *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 153-162.

[35] O. Larue, E. Vorobiev et B. Durand. « Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions ». *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 177-192.

[36] M. A.Mollah, R. Schennac, J.R. Parga et D.L. Cocke, « Electrocoagulation (EC) Science and application ». *Journal Hazardous Materials.*, B.84 (2001) 29-41.

[37] J.G. Ibanez, M.H. Singh et Z. Szafra, « Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation- electroflotation ». *Journal Chemical Education*, 75 (1998) 1040-1041.

[38] M. Aoudjehane, «Comparative study of electrocoagulation and coagulation-flocculation effects on the destabilization of cutting oil emulsion ». *Journal of Water Science*, 23(1) (2010) 17–30.

[39] M.H. El-Marsy, O.M. Sadek et W.K. Mekhemer. « Purification of raw surface water using electrocoagulation method ». *Water Air Soil Pollution*, 158 (2004) 373-385.

[40] I. Beauchesne, N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, G. Mercier et J.F. Blais. « Electrolytic recovery of lead in use lime leachate from municipal waste incinerator ». *Journal of Hazardous Materials*, 120 (2005) 201-211.

[41] F. Titchou et H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. Ait Akbour, M. Hamdani, « Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process ». *Ground water for Sustainable Development*, 13 (2021) 100575.

[42] A. Nour-eddine et al., « effet de l'épuration par électrocoagulation sur la pollution des effluents de l'hôpital mohamed v de meknès ». *European scientific journal*, (2013) 291-308.

[43] O. Ishaka, « Optimisation du traitement du phosphore des eaux usées par électrocoagulation ». Thèse de doctorat, Université de Kara, Togo (2019).

## Etude bibliographique

---

- [44] P.I. Omwene et M. Koby, « Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study ». *Process Safety and Environmental Protection*, 116 (2018) 34–51.
- [45] P.K. Holt., G.W. Barton et C.A. Mitchell., « The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology». *Chemosphere*, 59 (2005) 355-367.
- [46] N. Adhoum et L. Monse, « Decolourization and removal of phenolic compound from olive mill wastewaters by electrocoagulation». *Chemical Engineering Process*, 43 (2004) 1281-1287.
- [47] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin F. Lopicque, « Treatment of industrial liquidwastes by electrocoagulation. Experimental investigations and an interpretation model ». *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 3602- 3609.
- [48] M. Koby, O.T. Can et M. bayramoglu, «Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes». *Journal Hazardous Materials*, B100 (2003) 163-178.
- [49] D.R. Ketbar, R. Mallikarjunan et S.Venkatachalam, « Size determination of electro generated gas bubbles». *Journal Electrochemical Society*, 37 (1988)313.
- [50] D. R Ketbar., R. Mallikarjunan et S.Venkatachalam, «Electroflotation quartzfines». *Intern. Journal Mineral Processing*, 31 (1991) 127-138.
- [51] N.K.Khosla, S. Venkachalam et P.Sonrasundaram, «Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation». *Journal Applied Electrochemistry*, 21,986- 990.
- [52] F. Shen, X. Chen, P. Gao et G. Chen, «Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater». *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 987-993.
- [53] K. Madi, I. Yahiaoui1, F. Aissani-Benissad, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, « Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment». *Environmental Engineering and Management Journal*, 3 (2019) 563-573.
- [54] A.Y. Kilany et S.A. Nosier, M. Husseina, M.H. Abdel-Aziz, G.H. Sedahmed, «Combined oil demulsification and copper removal from copper plating plant effluents by electrocoagulation in a new cell design ». *Separation and Purification Technology*, 248 (2020) 117056.

## Etude bibliographique

---

[55] I. Bona Ouré Sanni, « Combinaison des procédés d'électrocoagulation et d'électro-oxydation pour le traitement des eaux usées résiduelles issues des opérations de nettoyage de cuves industrielles ». Mémoire pour l'obtention du grade de Maîtrise, Institut National de la Recherche Scientifique, Université du Québec, Canada (2018).

[56] F.C. Walsh, «A first course in electrochemical engineering, the electrochemical Consultancy». Itants (U.K) (1993).

[57] T.K. Hussein et N. Adil Jasim, « A comparison study between chemical coagulation and electrocoagulation processes for the treatment of wastewater containing reactive blue dye ». Materials Today: Proceedings, 42 (2021) 1946–1950.



# **Chapitre II**

## **Plans d'expériences**

## Chapitre II

### Plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [1]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt « y » et des variables « x<sub>i</sub> ». Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$y = f(x_i)$$

Avec :

- y: Réponse du système ;
- x<sub>i</sub> : Facteurs ou variables codées d'entrée du système, ils peuvent être continus ou discrets, qualitatifs ou quantitatifs. Les plans d'expériences permettent d'éclairer et de comprendre le fonctionnement des systèmes en les simulant à une (boite noire).



**Figure II.1** : Schéma de principe des plans d'expériences [1].

Le principe de la boite noire (Figure II.1) consiste à imposer aux facteurs d'entrée des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à en déduire les relations entre facteurs et la réponse sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [2 ,3].

#### II.1 Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires nécessite la transformation de ces derniers en variables codées aux variables centrées réduites. La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [4] :

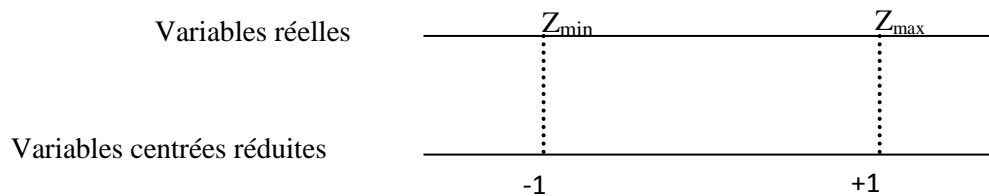
$$x_j = \frac{z_j - z_j^{\circ}}{\Delta z_j}, \quad j=1, 2, \dots, \quad \text{Eq.II.1}$$

Où 
$$z_j^{\circ} = \frac{z_{j\max} + z_{j\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta z_j = \frac{z_{j\max} - z_{j\min}}{2\alpha}$$

Avec :

- $x_1, x_2, \dots, x_k$  : Variables centrées réduites ou variables codées;
- $z_1, z_2, \dots, z_k$  : Facteurs contrôlés (variables réelles);
- $z_1^{\circ}, z_2^{\circ}, \dots, z_k^{\circ}$  : Variables réelles correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental;
- $\Delta z_j$  : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$ ;
- $Z_{\min}$  : Valeur minimale de la variable réelle;
- $Z_{\max}$  : Valeur maximale de la variable réelle.

La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons le sens : Soit  $Z$  une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes  $Z_{\min}$  et  $Z_{\max}$ , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites  $-1$  et  $+1$  respectivement (Figure II.2) [5].



**Figure II.2 : Variables centrées réduites**

### II.2 Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [6, 7].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon$$

Avec :

## Plans d'expériences

---

- $y$  : Réponse expérimentale;
- $f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k)$  : Facteurs contrôlés;
- $\varepsilon$  : Erreur expérimental;

Où  $f$  une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ).

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [4] :

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u=1, u \neq j}^k b_{uj} u_j x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \dots \dots \quad \text{Eq.II.2}$$

Où  $x_j$  sont les coordonnées des facteurs  $Z_j$  exprimés en variables centrées réduites, ( $j=1 ; \dots ; k$ ).  $\hat{y}$  est l'estimé (valeur prédite par le modèle) de  $y$  (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale  $y_i$  est sujette aux erreurs aléatoires  $\varepsilon_i$  à distribution normale telle que [8] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad \text{Eq.II.3}$$

Avec:

- $b_0$  : Terme constant de l'équation de régression ;
- $b_j$  : Effets linéaires ;
- $b_{uj}$  : Effets d'interaction ;
- $b_{jj}$  : Effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min$$

Où  $N$  est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres analysé. Une condition nécessaire pour que  $\varphi(b_0, b_1, b_2, \dots)$  soit minimale est que les égalités suivantes soient vérifiées :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b_0} = 0, \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = 0, \frac{\partial \varphi}{\partial b_2} = 0, \dots \dots$$

$$\sum_{i=1}^N 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0$$



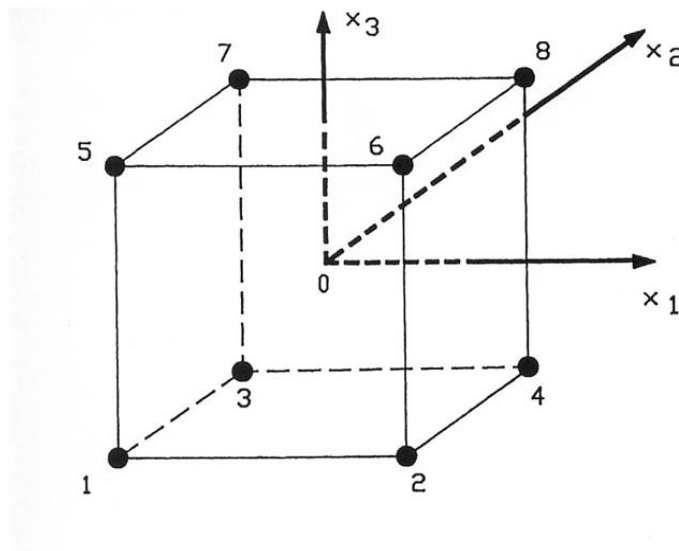
$$\sum_{i=1}^N 2 [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0$$

.....

### II.2.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plans les plus utilisés, et ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils sont notés  $2^k$  où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et  $k$  est le nombre de facteurs étudiés. Le nombre  $N$  de combinaison possibles (nombre d'essais) sur les deux niveaux est :  $N=2^k$ .

Par exemple : un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure II.3).



**Figure II.3** : Disposition des points expérimentaux d'un plan factoriel à deux niveaux et trois paramètres ( $2^3$ ) [8].

#### II.2.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur solution se calcule facilement comme suit :

$$B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y$$

- $[X^T X]^{-1}$  : Matrice inverse de la matrice  $[X^T X]$ .

- [X] : Matrice des variables indépendantes se présente sous la forme suivante :

### II.2.1.2 Analyse statique

#### II.2.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients :

##### a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [4, 8-12] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i=1, 2, \dots, N \quad \text{Eq.II.4}$$

Avec :

- M : Nombre de répétitions pour chaque essai;
- N : Nombre d'expériences.

Et les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad i=1, 2, \dots, N \quad \text{Eq.II.5}$$

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad \text{Eq.II.6}$$

##### b) Cas où l'essai au centre est répété $n_0$ fois

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec :

- $f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté;
- $y_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad \text{Eq.II.8}$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro on testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \langle\langle b_j = 0 \rangle\rangle.$$

$$\text{Contre l'hypothèse} \quad H_1 = \langle\langle b_j \neq 0 \rangle\rangle.$$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{bj}} \quad \text{Eq.II.9}$$

Où :

- $t_j$  suit une loi de student;
- $b_j$  le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression;
- $S_{bj}$  est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du première degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq.II.10}$$

Alors: on utilise la table de Student pour déterminer la valeur  $t_{\alpha}(f=n_0-1)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$  ( $n_0 - 1$ ). En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral qui est permet d'accéder à la valeur de  $t_{\alpha}(f=n_0-1)$ .

Si :

- $t_j > t_{\alpha}(f)$ , on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- $t_j < t_{\alpha}(f)$ , on accepte  $H_0$  au risque accepté.

### II.2.1.2.2 Validation du modèle

Nous devons vérifier l'absence de biais, avant de valider le modèle.

Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [4, 8-12].

#### a- Recherche de biais du modèle

---

## Plans d'expériences

---

Nous pouvons faire la recherche de biais à l'aide du teste de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle  $S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1}$  à (N-1) degré (l étant le nombre de coefficients significatif) à la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$ .

$$\text{Si :} \quad F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{0,95} (N-1, n_0-1)$$

La variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variances de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

### b) Test de signification de la régression

Nous pouvons effectuer le teste de signification de la régression, lorsque le modèle est sans biais. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires [4,8 -13].

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / l - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l} \quad \text{Eq.II.11}$$

$$\text{Avec : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad \text{Eq.II.12}$$

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher  $F_\alpha (f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1=l-1$  et  $f_2=N-l$ , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

### II.2.1.2.3 Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination est égal à :

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la régression}}{\text{Variation total}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq.II.13}$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique [4,8 -13]. La formule de correction est :

$$\overline{R^2} = R^2 - (1-R^2)\frac{l-1}{N-l}$$

Où  $\overline{R^2}$  est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple.

### II.2.1.2.4 Analyse des résidus

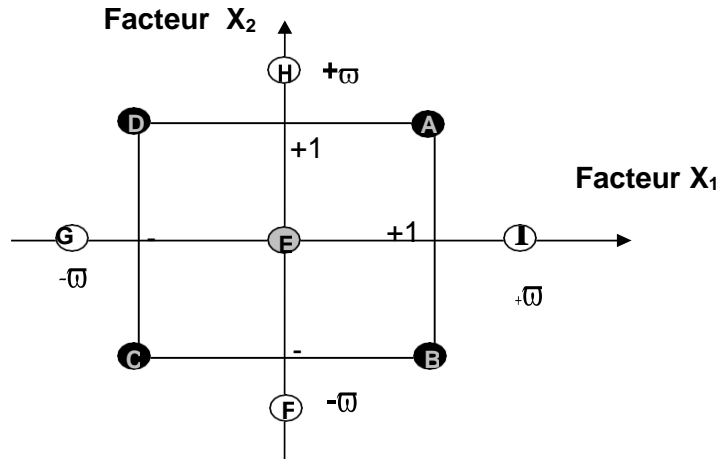
Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [8-14].

### II.2.2 Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [8-16]. La figure II.4 représente un plan composite pour deux facteurs ( $K=2$ ). Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de :

- $n_f$  essais d'un plan factoriel complet;
- $2k$  essais en étoile sur les axes à une distance  $\varpi$  du centre du domaine;
- $n_0$  essais au centre du domaine



**Figure II.4** : Plan composite pour l'étude de deux facteurs (k=2) [16]

### II.2.2.1 Propriétés des plans composites

#### a) Modèle mathématique postulé :

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. En général, les interactions sont d'ordre deux [8-19]. Pour deux facteurs (k = 2), l'équation de régression s'écrit :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad \text{Eq.II.15}$$

#### b) Matrice de calcul

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais [X] est la suivante [15] :

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix}
 1 & - & - & + & + & + \\
 1 & + & - & - & + & + \\
 1 & - & + & - & + & + \\
 1 & + & + & + & + & + \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -\omega & 0 & 0 & +\omega^2 & 0 \\
 1 & +\omega & 0 & 0 & +\omega^2 & 0 \\
 1 & 0 & -\omega & 0 & 0 & +\omega^2 \\
 1 & 0 & +\omega & 0 & 0 & +\omega^2 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice  $[\mathbf{X}]$  n'est pas orthogonale, la matrice  $[\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X}]^{-1}$  n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments  $C_{jj}$  de la diagonal de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [15].

$$\mathbf{S}_{bj}^2 = C_{jj} \cdot \mathbf{S}_{rep}^2 \tag{Eq.II.16}$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{B} = [\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X}]^{-1} \cdot [\mathbf{X}^T] \cdot \mathbf{Y} \tag{Eq.II.17}$$

Les valeurs du paramètre  $\omega$  et du nombre  $n_0$  de points au centre sont fonction du nombre de facteurs « k », du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

### C) Critères d'optimalité

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [8, 14].

#### ✓ Critère d'isovariance par rotation

Pour que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance « $\omega$ » égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotabilité « $\omega$ », est calculé en utilisant la relation suivante [8, 14] :

## Plans d'expériences

---

$$\varpi = n_f^{1/4}$$

### ✓ Critère de presque orthogonalité

Le critère d'orthogonalité respecte si la matrice  $[X^T.X]^{-1}$  est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne qui correspondent aux termes constants et aux termes carrés de la matrice  $[X^T.X]^{-1}$  est diagonal si  $\varpi$  choisi satisfait la condition suivante [8,14] :

$$\varpi = \left( \frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}}$$

La matrice de dispersion correspondante  $[X^T.X]^{-1}$  est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

### ✓ Critère de précision uniforme

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. La tableau (II.1) regroupe les valeur de  $\varpi$  et de  $n_0$  en fonction des différents critères d'optimalité [8,14] :

**Tableau II.1 :** Valeurs de  $\varpi$  et de  $n_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite [8, 14]

k	2	3	4	5	$(2^{5-1})$	6	$(2^{6-1})$
$N_f 2^k$ (ou $2^{k-p}$ )	4	8	16	32	16	64	32
Ne	4	6	8	10	10	12	12
Isovariance par rotation $n_0$ Précision uniforme Orthogonalité	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$
	5	6	7	10	6	15	9
	8	12	12	17	10	24	15
$\varpi$	1,41	1,68	2	2,38	2,00	2,83	2,38



## Plans d'expériences

---

- $N_f$  : Nombre d'essais du plan factoriel;
- $N_0$  : Nombre d'essais en étoiles;
- $n_0$  : Nombre d'essais au centre du domaine;
- $k$ : Nombre de facteur.

### Références bibliographiques

- [1] J. Goupy, « Introduction aux Plans d'expériences ». Dunod, Paris 303 (2001).
- [2] E.P.G. Box, G.W. Hunter et J.S Hunter, «Statistics for Experimenters». 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons. New-York (2005).
- [3] J. Goupy, « Modélisation par les plans d'expériences ». Technique de l'ingénieur R275.
- [4] V. Kafarov, « Modélisation cybernétique et technologie chimique ». Ed. MIR Moscou (1974).
- [5] D. Benoit, Y. Taurbier et S. Germain, « Plans d'expériences, construction et analyse ». Technique et Documentation, Ed. Lavoisier, Paris (1994).
- [6] J. Faucher, « Les plans d'expériences pour le réglage de commande à base de logique floue ». Thèse de doctorat, Toulouse (2006).
- [7] J. Goupy, «Unconventional experimental designs theory and application». Chemometrics and intelligent laboratory systems 33 (1996), 3-16.
- [8] K. Madi et N. Benmehdi, « Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque (jaune viocryle) ». Mémoire d'Ingénieur d'état, Bejaia (2010).
- [9] K. Madi et N. Benmehdi ,«Etude cinétique et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode Pb/PbO<sub>2</sub> ». Mémoire de master II, Bejaia (2011).
- [10] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade et A. Amrane, «Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode». Environmental Progress & Sustainable Energy, 31 (2012) 515-523.
- [11] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad et H. Ait-Amar, « Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design ». Canadian Journal of chemical Engineering, 6 (2010) 1099-1106.

## Plans d'expériences

---

[12] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad et S. Bourouina-Bacha, « Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments». *Chemical Engineering Journal*, 133 (2007) 1-6.

[13] S. Adjabi, « Méthodes statistiques de la prévision ». Ed. LAMOS université Bejaia.

[14] J. Goupy, «Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems». 80 (2006) 156-166.

[15] A.R. Amani-Ghadim, S. Abera, A.Olad et H. Ashassi-Sorkhabi, «Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions» *Chemical Engineering and processing*, 64 (2013) 68-78.

[16] J. Goupy, «What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods? ». *Analytica chimica Acta*, 544 (2005) 184-190.

[17] I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, et L. Yahia cherif, «Full factoriel design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using a brewer's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) ». *Journal of chemical and Engineering Data*, 56 (2011) 3999-4005.

[18] K. Madi, « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants et d'autres contaminants en milieu aqueux ». Thèse de doctorat, Bejaia (2016).

[19] I. Yahiaoui, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique direct sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique ». Thèse de doctorat, université de Bejaia, Algérie, (2013).



**Chapitre III**  
**Matériels et méthodes**  
**expérimentales**

## Chapitre III

### Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre présente la description du protocole mis au point pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC) destiné à l'élimination du colorant rouge basique 46 (RB46). Ce dernier présentera aussi la méthode de préparation des solutions électrolytiques ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

#### III.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser nos expériences, nous avons conçu un montage en système batch au laboratoire de génie de l'environnement (Figure III.1). Ce système est composé de deux électrodes (3 et 4) en fer sous une forme cylindrique d'une surface de 33,68 cm<sup>2</sup>. Ces électrodes jouent le rôle d'anode et de cathode, disposées verticalement dans un bécher (2) d'une capacité maximale de 1 L. La distance qui sépare ces deux électrodes est de 1 cm. Ces électrodes sont reliées à un générateur de type GWINSTEK GP. 3030D (1) à l'aide de fils.

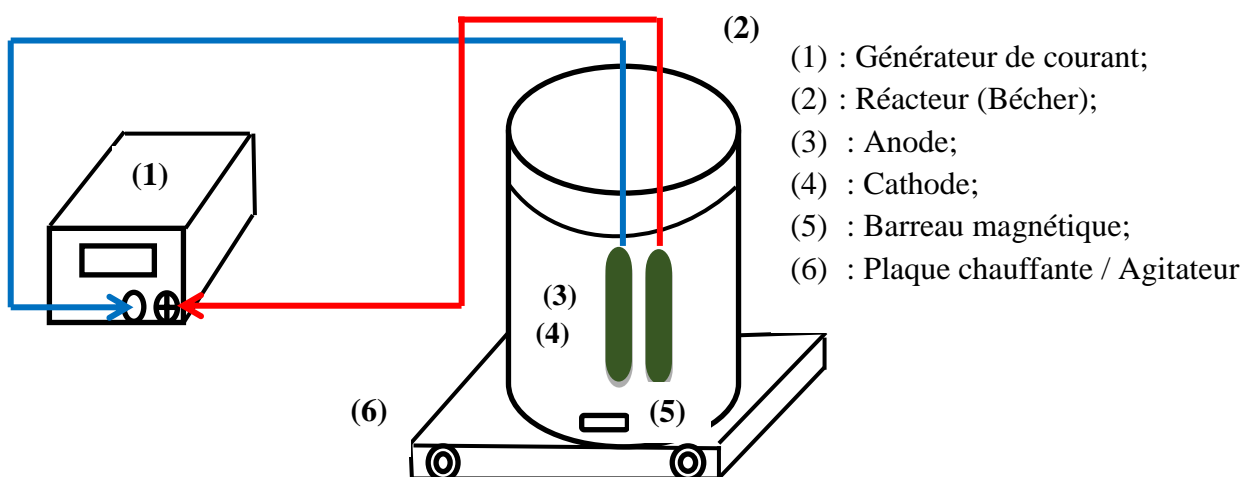


Figure III.1 : Dispositif expérimental

### III.1.1 Electrodes utilisées

Il est connu que le matériau constituant les électrodes influe sur la performance du procédé d'électrocoagulation. En effet, il est à l'origine de la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont rapporté dans leurs travaux l'incidence du matériau de l'électrode dont les plus communes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité [1].

Les électrodes utilisées dans cette étude sont des rejets en fer (bout de ferraille) sous forme cylindrique de même surface qui est de  $33,68 \text{ cm}^2$  (Figure III.2) récupérés dans un chantier de construction en bâtiment. Le choix de ces électrodes est basé sur le faible coût et la disponibilité de ce déchet et afin de réduire l'impact de ce déchet sur l'environnement.



**Figure III.2 : Electrodes (Bout de Ferraille)**

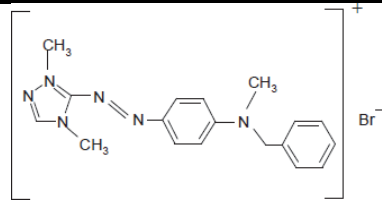
### III.2 Produits et réactifs

#### III.2.1 colorant utilisé

Le colorant textile utilisé dans cette étude est le rouge Asucryle (Rouge basique 46) dont les caractéristiques ainsi que sa structure chimique sont données dans le tableau III.1 [2]

## Matériels et méthodes expérimentales

Tableau III.1 : caractéristique et structure chimique de la molécule étudiée [2]

Nom commercial	Formule Brute	$\lambda_{max}$ (nm)	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Structure moléculaire
Rouge Asucryle GRL (Rouge basique 46) BR46	$C_{18}H_{21}N_6Br$	531	400,9	>95%	

### III.3 Mode opératoire

#### III.3.1 Préparation des solutions

- Une solution mère en colorant rouge Asucryle synthétique d'une concentration de 1 g/L a été utilisée pour préparer par dilution des solutions filles de différentes concentrations.
- Des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) d'une concentration de 0,1 M ont été préparées pour ajuster le pH des solutions à traiter.
- Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) d'une concentration de 0,2 M a été utilisée pour décaper les électrodes avant usage.

#### III.3.2 Mise en œuvre expérimentale

A partir de la solution mère de Rouge Asucryle de concentration 1g/L, nous avons préparé pour chaque essai un volume de 500 mL de solution d'une concentration désirée en procédant par dilution.

La solution préparée est ensuite versée dans le réacteur qui contient un barreau magnétique et l'ensemble est déposé sur une plaque d'agitation. On installe les électrodes sur leur support puis on vérifie la continuité du courant. On plonge les électrodes espacées de 1 cm l'une de l'autre dans le réacteur et on déclenche simultanément le générateur de courant, l'agitation et le chronomètre. Des prélèvements d'échantillons de la solution électrolysée sont effectués à des intervalles de temps réguliers.

L'échantillonnage est réalisé en cours de la manipulation à l'aide d'une seringue. Avant d'effectuer les analyses, ces échantillons ont été filtrés à travers des filtres seringues afin d'éliminer les floccs non décantés.

### III.4 Méthode d'analyse

#### III.4.1 Spectrophotométrie UV. Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$  cm ( $I_0$ ). Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise ( $I$ ). La loi de Beer Lambert donne la relation qui existe entre  $I_0$  et  $I$  conduisant à l'absorbance  $A$  [3].

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq.III.1}$$

Avec :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.III.2}$$

Où :

- $I_0$  et  $I$ : Intensités du rayonnement avant et après avoir traversé le milieu absorbant, respectivement
- $\varepsilon$  : Coefficient d'extinction du chromophore ( $\varepsilon=f(\lambda)$ ).
- $C$  : Concentration molaire de la solution.
- $l$  : Longueur de l'échantillon en cm.
- $\lambda$  : Longueur d'onde.

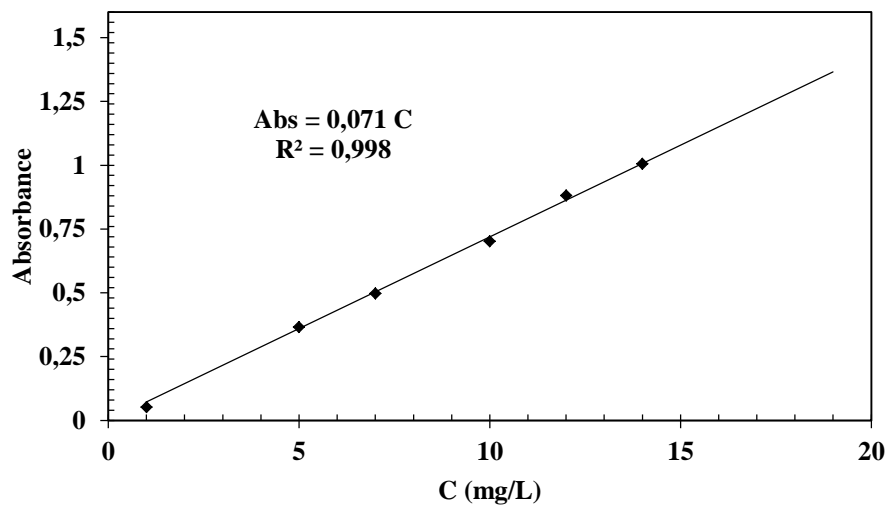
Cette méthode de quantification nécessite donc une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution. Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance de plusieurs solutions de différentes concentrations à longueur d'onde maximale de la molécule de colorant utilisé  $\lambda_{max}= 531$  nm à l'aide d'un spectrophotomètre NANOCOLOR UV-visible en utilisant des cuves en quartz



## Matériels et méthodes expérimentales

---

de 1 cm de trajet optique. La figure III.3 ci-dessous donne l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration (C) en colorant.



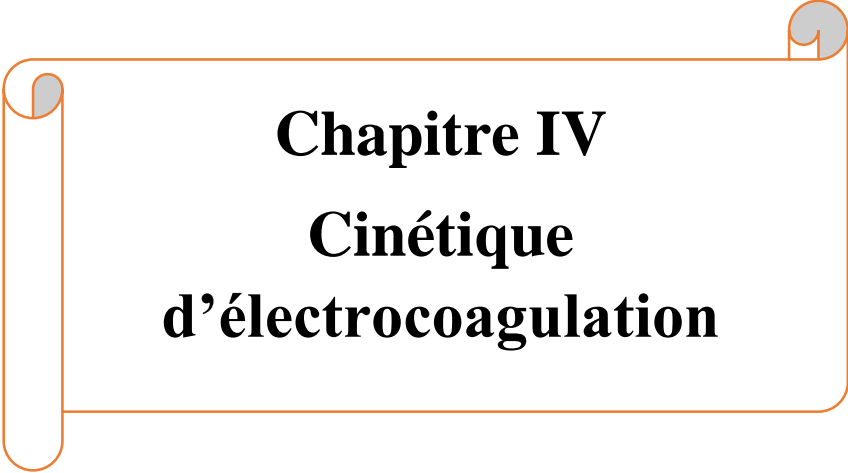
**Figure III.3** : Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Basique 46 à  $\lambda_{max} = 531 \text{ nm}$

### Références bibliographiques

[1] M. Aoudjehane, M. Rezzouk, A. Kellil, Y. Aurelle, Y. Guigui, « Comparative study of electrocoagulation and coagulation-flocculation effects on the destabilization of cutting oil emulsion », Journal of water sciences, 23(2010) 17-30.

[2] K. Madi, I. Yahiaoui, F. Aissani, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, «Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment », Environmental engineering and management journal, 18(2019) 563-573.

[3] O. Legrini, E. Oliveros, A. M.Braum, « Photochemical process for water treatment », Chemical reviews, 93(1993) 671-698.



**Chapitre IV**  
**Cinétique**  
**d'électrocoagulation**

### Chapitre IV Cinétique d'électrocoagulation

Dans ce chapitre, des tests préliminaires ont été réalisés afin de sélectionner la nature des électrodes conduisant à une meilleure élimination du colorant textile rouge basique (RB46). Une fois la nature d'électrodes choisie, nous avons abordé l'étude cinétique de l'élimination du colorant par le procédé d'électrocoagulation en fonction des paramètres expérimentaux à savoir : la densité de courant  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>), le pH de la solution et la concentration initiale en colorant  $[RB46]_0$  (mg/L).

Lors de ces essais, la vitesse d'agitation ( $\omega = 120$  tr/min), la distance entre les électrodes ( $e = 1$  cm), le volume de la solution à traiter ( $V = 500$  mL) et la durée de l'expérience ( $t = 30$  min) ont été maintenus constants.

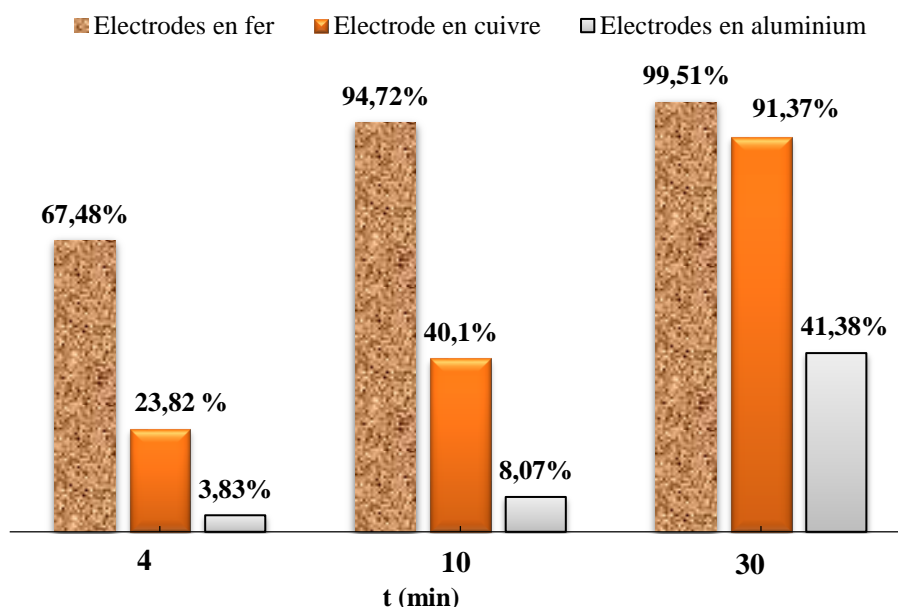
#### IV.1 Effet de la nature des électrodes sur l'élimination du colorant

La nature des électrodes joue un rôle très important dans le procédé d'électrocoagulation. Afin de sélectionner les électrodes à utiliser, nous avons effectué un test comparatif entre trois types d'électrodes qui sont des rejets industriels à savoir : des électrodes torsadés en cuivre, en aluminium et en fer. La surface de ces électrodes est de 33,68 cm<sup>2</sup>. Les paramètres opératoires choisis pour cette étude sont :

- ✓ La concentration initiale en colorant de la solution traitée  $[RB46]_0 = 7$  mg/L,
- ✓ La densité de courant ( $i$ ) est fixée à 44,55 mA/cm<sup>2</sup>;
- ✓ Le pH de la solution à traiter est de 7,5 (eau de robinet);
- ✓ La vitesse d'agitation de la solution  $\omega = 120$  tr/mn;
- ✓ La température (T) ambiante 25° C;
- ✓ L'espacement entre deux électrode ( $e$ ) = 1cm.

Les rendements d'élimination du RB46 en fonction du temps et de la nature de l'électrode sont présentés dans la figure IV-1. D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'évolution du rendement d'élimination du colorant est liée au type d'électrode ; en effet, dans le cas des électrodes en fer, un rendement de 94,72 % est obtenu au bout de 10 min seulement et à  $t = 30$  min, on observe une décoloration totale avec un taux d'élimination de 99,51 %. En revanche l'utilisation des électrodes en cuivre ont conduit à un taux d'élimination du colorant de 40,10% après 10 min de traitement et un taux de 91,37 % au

bout d'un temps d'électrolyse de 30 min. Concernant l'usage des électrodes en aluminium, le rendement d'élimination du colorant est de 8,07% après 10 min d'électrolyse et seulement 41,38 après 30 min. L'électrode en aluminium est la moins performante pour l'élimination du colorant cible par électrocoagulation.



**Figure IV.1 :** Rendement d'élimination du colorant RB46 en fonction de temps et du type d'électrode. Conditions :  $C_0 = 7$  mg/L,  $i = 44,55$  mA/cm<sup>2</sup> et pH= 7,5.

Donc en termes de performance, le fer est le plus performant. De plus, le fer est moins coûteux et il est présent en grande quantité comparé à l'aluminium et le cuivre.

## IV.2 Cinétique d'électrocoagulation

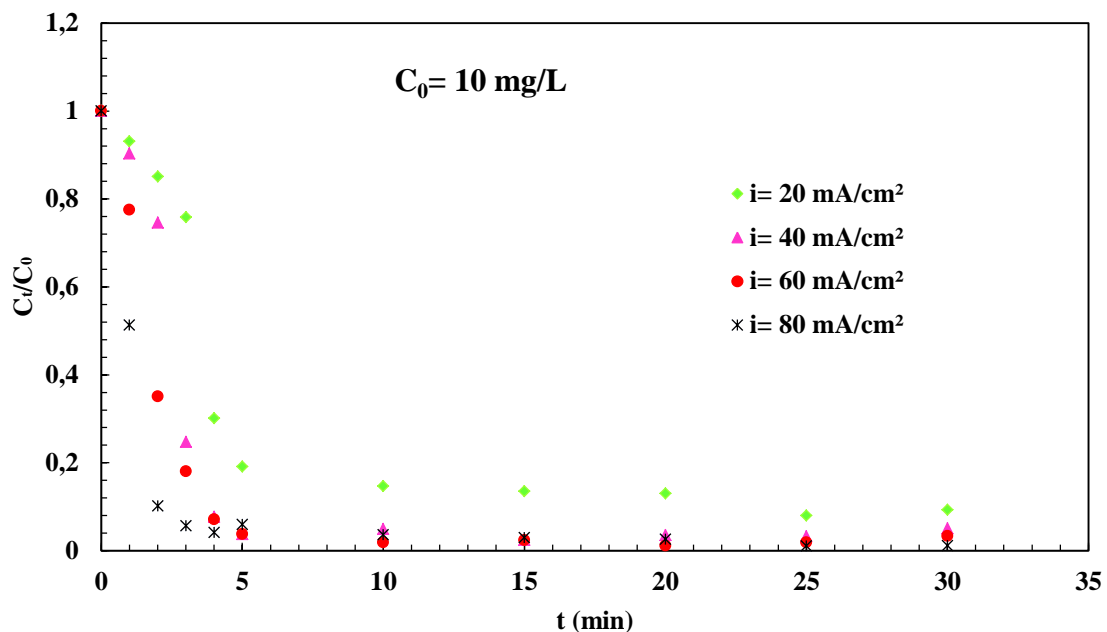
### IV.2.1 Influence de la densité de courant

La densité de courant est un paramètre critique qui affecte le temps de réaction et induit activement le mode dominant d'élimination des contaminants [1].

Dans le but d'étudier l'effet de la densité du courant sur l'efficacité d'élimination du colorant, nous avons effectué plusieurs essais en variant ce paramètre comme suit : 20, 40, 60 et 80 mA/cm<sup>2</sup> pour deux concentrations initiales en RB46 (10 et 100) mg/L, un pH de 7,88 (eau de robinet) et un temps d'électrolyse de 30 min.

Les résultats obtenus et illustrés sur la figure IV.2 montrent que pour une concentration initiale en Rb46 de 10 mg/L, l'augmentation de la densité de courant augmente le rendement d'élimination du colorant de manière importante. En effet, lorsque la densité de

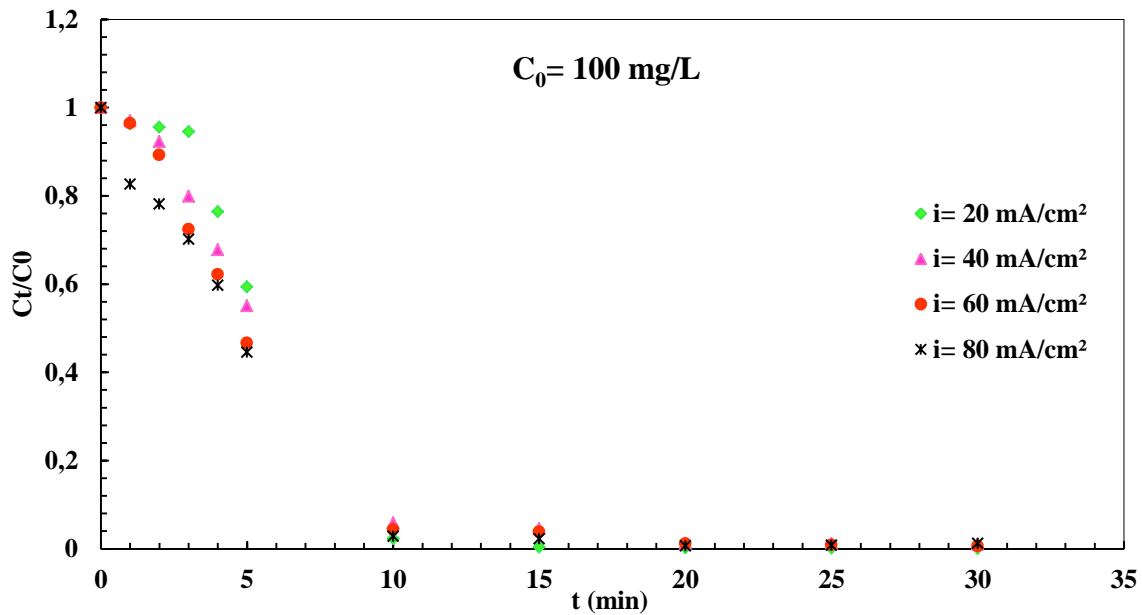
Le courant est augmenté de 20 mA/cm<sup>2</sup> à 40 mA/cm<sup>2</sup>, au bout de 4 minutes, le taux d'élimination du colorant passe de 69,90 à 92,88 % et il est de 96% pour une densité de 80 mA/cm<sup>2</sup>. Après 10 minutes d'électrolyse, l'efficacité d'élimination du colorant devient presque totale pour les densités de courant comprises entre 40 et 80 mA/cm<sup>2</sup> et elle est de 90,70% pour une densité de courant de 20 mA/cm<sup>2</sup> au bout de 30 minutes. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la dissolution de l'électrode sacrificielle générant ainsi une quantité en ions fer plus importante. Avec l'augmentation de la densité de courant, on a également une augmentation de la quantité d'H<sub>2</sub> et donc une meilleure flottation des floccs formés. Des résultats similaires ont été rapportés par Yavuz et al. [2].



**Figure IV.2 :** Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46

Conditions : C<sub>0</sub> = 10 mg/L, pH = 7,88 et t = 30 min.

Pour une forte concentration en RB46 (100 mg/L), nous avons remarqué que toutes les courbes présentent deux étapes bien distinctes : un palier plus ou moins important en début d'électrolyse (appelé durée ou temps de latence) suivi d'une diminution linéaire de la concentration en RB46 en fonction du temps (figure IV.3). Le temps de latence est de plus en plus court lorsque la densité de courant augmente. Nous avons attribué ce phénomène à la durée nécessaire pour obtenir une quantité suffisante de coagulant.



**Figure IV.3 :** Influence de la densité de courant sur l'élimination du colorant RB46  
Conditions :  $C_0 = 100$  mg/L, pH = 7,88 et  $t = 30$  min.

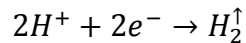
### IV.2.2. Influence du pH

Le pH initial de la solution est l'un des facteurs importants affectant la performance du procédé EC. Son effet sur l'efficacité de l'élimination des polluants a été souvent décrit dans la littérature [3]. Il a un effet sur la conductivité de la solution, la dissolution des électrodes, le potentiel zêta et les espèces de fer formées [4].

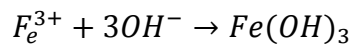
Dans le but de déterminer la valeur du pH optimale, une étude a été effectuée pH = 3 (milieu très acide), pH de l'eau utilisée (7,88) et pH = 10 (milieu alcalin). Ces valeurs ont été choisies dans le but de voir leurs effets sur l'élimination du colorant en présence d'une densité de courant de 80 mA/cm<sup>2</sup> et une concentration initiale en colorant de 10 mg/L.

D'après la figure IV.4 il apparaît que le pH = 7,88 (eau de robinet) est celui qui conduit à la meilleure élimination du colorant. En effet, les résultats obtenus sont 48,69%, 10% et 34% pour des pH respectivement de 7,88, 3 et 10 au bout d'une minute d'électrolyse. A partir de 2 min d'électrolyse il n'y a pas d'effet du pH sur le rendement d'élimination du colorant, il est pratiquement de 90% quel que soit le pH de la solution. Le suivi de ce paramètre pH en fonction du temps (figure IV.4) au cours du traitement par électrocoagulation a montré que celui-ci augmente lorsque le pH initial de la solution est acide puis il se stabilise autour de 8. Ce comportement est dû essentiellement à la réduction

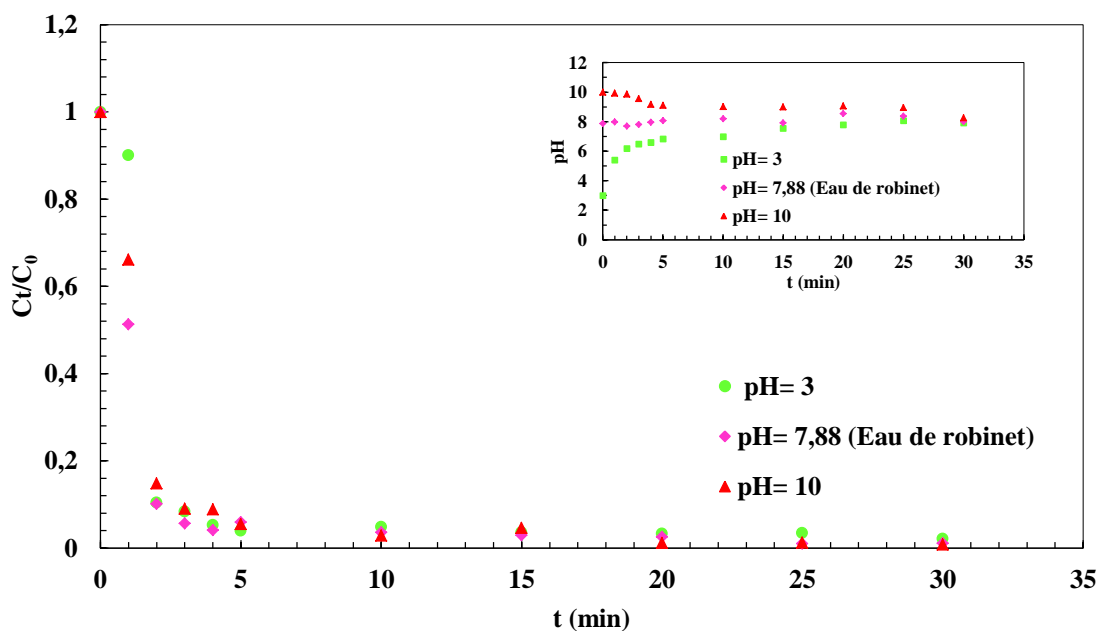
des ions  $H^+$  au niveau de la cathode avec une observation claire de dégagement de l'hydrogène suivant la réaction [3]:



Contrairement au milieu acide, à partir d'une solution alcaline, une diminution du pH de la solution est observée avec le temps. Cette diminution se stabilise aussi aux environs de 8. Ce résultat est attribué à la consommation des ions  $OH^-$  selon la réaction suivante [3] :



L'élimination du colorant RB46 peut être expliquée par son adsorption sur les hydroxydes de fer ou par sa dégradation électrochimique. Pour la suite de cette étude, le pH sera fixé à 7,88.



**Figure IV.4 :** Influence du pH sur l'élimination du colorant RB46

Conditions opératoires :  $C_0 = 10$  mg/L,  $i = 80$  mA/cm<sup>2</sup>.

### IV.2.3. Influence de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration sur l'élimination du colorant RB46, nous avons fixé la densité de courant à 80 mA/cm<sup>2</sup> et le pH à 7,88.

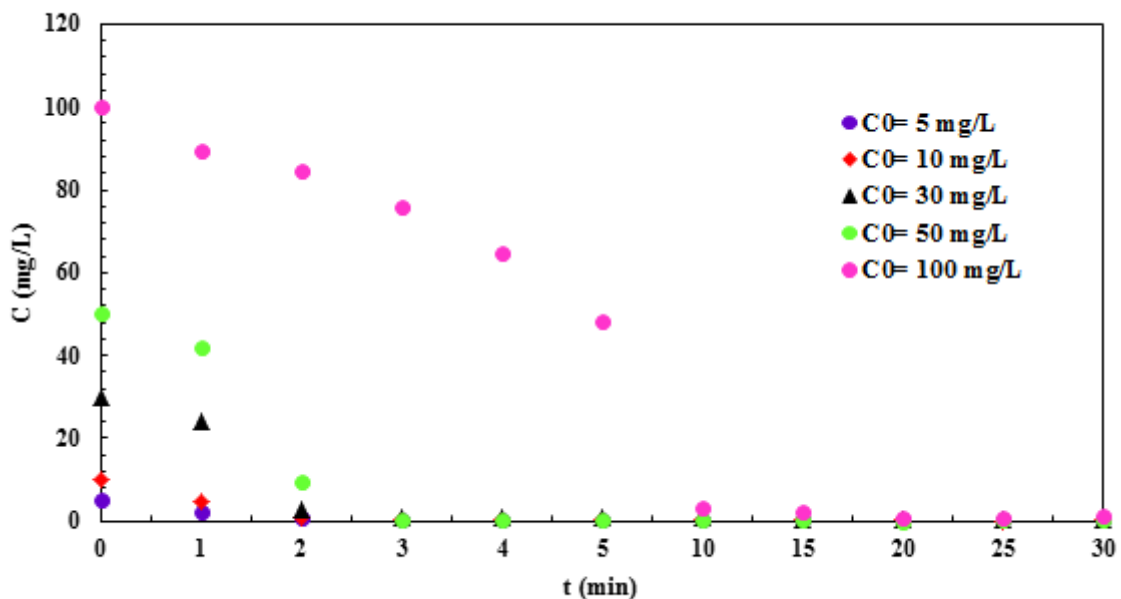
La figure IV.5 illustre l'influence de la concentration initiale en colorant RB46 sur l'efficacité de son élimination. A l'exception des concentrations initiales de 50, 30 et 100



## Cinétique d'électrocoagulation

mg/L, après deux minutes d'électrolyse, le taux d'élimination du colorant pour les faibles concentrations (5 et 10) mg/L est presque total. Une disparition totale du colorant apparaît après 3 minutes de traitement des solutions à 30 et 50 mg/L. Concernant la solution à 100 mg/L, son élimination totale est observée au-delà de 15 min de traitement.

La diminution du taux d'élimination du colorant en fonction de la concentration initiale peut être attribuée à la constance de la quantité de fer dissous puisque la densité de courant est la même pour toutes les concentrations initiales testées. La concentration en espèces responsables de l'élimination du polluant n'est pas suffisante pour éliminer les grandes quantités de colorant présentes dans les solutions fortement concentrées. Des résultats similaires ont été rapportés par Madi et al. [5]. Il y a lieu de noter que l'augmentation de la durée d'électrolyse est nécessaire pour obtenir une décoloration complète.



**Figure IV.5 :** Influence de la concentration initiale sur l'élimination du colorant RA

Conditions :  $i = 80 \text{ mA/cm}^2$  et  $\text{pH} = 7,88$ .

### Références bibliographiques

- [1] F. Titchou et al., « Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process ». *Groundwater for Sustainable Development*, 13 (2021) 100575
- [2] Y. Yavuz et al., « Treatment of industrial estatewaste water by the application of electrocoagulation process using iron electrodes ». *Journal of Environmental Management* 207 (2018) 151-158.
- [3] E. Lacasa et al., « Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes ». *Chemical Engineering Journal*. 172 (2011) 137–143.
- [4] A. Jarmany<sup>1</sup>, A. Kheribech<sup>1</sup>, M. Mountadar, « La décoloration des rejets liquides de textile par électrocoagulation ». *Physical. Chemical. News* 6 (2002) 101-109
- [5] K. Madi, I. Yahiaoui, F. Aissani, C. Vial, F. Audonnet, L. Favier, « Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment », *Environmental engineering and management journal*, 18(2019) 563-573.



**Chapitre V**  
**Modélisation et Optimisation**

## Chapitre V

### Modélisation et optimisation

Après avoir réalisée des essais préliminaires relatifs à l'influence de quelques paramètres opératoires (le pH de la solution à traiter, la densité de courant et la concentration initiale en colorant) sur l'élimination du colorant rouge basique 46 par le procédé d'électrocoagulation, nous avons procédé à l'optimisation de ces paramètres par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel à deux niveaux.

#### V.1 Modélisation

##### V.1.1. Plan d'expérimentation

Les variables centrées réduites  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  correspondent respectivement aux variables réelles pH, densité de courant ( $i$ ) et concentration initiale en colorant ( $C_0$ ). Les niveaux de variation de ces paramètres sont présentés dans le tableau (V.1). Les paramètres : volume de la solution (500 ml), distance entre les électrodes (1cm), vitesse d'agitation (120 tr/min) et la durée de l'expérience (4 min) sont maintenus constants.

**Tableau V.1 :** Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas	Point central	Niveau Haut
		-1	0	+1
$Z_1$ : pH	$x_1$	4,42	6,5	8,58
$Z_2$ : $i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$x_2$	32,14	50	67,86
$Z_3$ : $C_0$ (mg/L)	$x_3$	24,23	52,5	80,77

Avec :

- 0 : Centre du domaine ;
- -1 et +1 : Niveaux bas et haut du plan factoriel ;

##### V.1.2. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé s'écrit dans ce cas-là sous la forme suivante :

## Modélisation Et optimisation

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Avec :

- $\hat{y}$  : Réponse calculée à partir du modèle ;
- $x_1, x_2, x_3$  : variables centrées réduites ;
- $b_0$  : Valeur moyenne de la réponse ;
- $b_0, b_1, b_2, b_3$  : Effets linéaires ;
- $b_{12}, b_{13}, b_{23}$  : Effets d'interaction double ;
- $b_{123}$  : Effets d'interaction triple.

La matrice des expériences du plan factoriel à deux niveaux est présentée dans le tableau V.2.

**Tableau V.2** : Matrice des essais du plan factoriel complet ( $2^k=3$ ).

N° Essais	Variables réelles			Variables codés				Réponses		
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	y(%)	$\hat{y}$ (%)	$e_i$ (%)
1	4,42	32,14	24,23	+1	-1	-1	-1	97,16	98,68	-1,52
2	4,42	32,14	80,77	+1	-1	-1	+1	85,00	83,48	1,52
3	4,42	67,86	24,23	+1	-1	+1	-1	99,87	99,08	0,79
4	4,42	67,86	80,77	+1	-1	+1	+1	99,52	100,31	-0,79
5	8,58	32,14	24,23	+1	+1	-1	-1	69,66	68,14	1,52
6	8,58	32,14	80,77	+1	+1	-1	+1	51,42	52,94	-1,52
7	8,58	67,86	24,23	+1	+1	+1	-1	96,32	97,11	-0,79
8	8,58	67,86	80,77	+1	+1	+1	+1	99,14	98,34	0,79

*Les résidus :  $e_i(\%) = y(\%) - \hat{y}(\%)$*

Nous avons choisi de prendre  $n_0 = 2$ , car pour obtenir un plan ayant des propriétés d'isovariance par rotation, le nombre  $n_0$  d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égale à 1. Les valeurs des réponses des essais au centre sont rassemblées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3 :** Valeurs des réponses des essais au centre.

N° Essais	Variables réelles			Variables codés				Réponse
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	y(%)
1	6,5	50	52,5	0	0	0	0	86,45
2	6,5	50	52,5	0	0	0	0	87,48

Le rendement moyen des essais au centre :  $y_{moy} = 86,96 \%$

### V.1.3 Calcul des coefficients du modèle de premier ordre

Les coefficients du modèle sont donnés par le produit matriciel suivant :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

Ces coefficients sont regroupés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4 :** Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interaction			
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>	b <sub>23</sub>	b <sub>123</sub>
87,259	-8,126	11,450	-3,492	7,144	-0,363	4,108	1,156

### V.1.4 Analyse statistique de l'équation de régression

#### V.1.4.1 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le teste de Student (Annexe A). On calcule que les valeurs de t<sub>j</sub> à partir de cette relation :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}}$$

Avec :

$s_{b_j}$  : Ecart quadratique moyen.

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}}$$

La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, 2, \dots, n_0$$

On obtient:

- Une variance de reproductibilité:  $S_{rep}^2 = 0,529$
- Un écart quadratique:  $S_{bj} = 0,257$

Les valeurs de  $t_j$  sont rassemblées dans le tableau V.5.

**Tableau V.5 :** Valeurs des  $t_j$

Terme constante	Effets linéaires			Effets d'interaction			
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
339,220	31,593	44,514	13,575	27,773	1,413	15,970	4,497

D'après la table de Student relative à un test bilatérale (Annexe A), on lit la valeur de  $t_{\alpha}(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $f = n_0 - 1 = 1$ , soit  $t_{0,05}(1) = 12,7$ . Comme les valeurs de  $t_{13}$  et  $t_{123}$  sont inférieures à la valeur tabulée par le test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

➤ **Test de validation de l'équation de régression**

**a) Recherche de biais**

La recherche de biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Où la variance de reproductibilité est donnée par :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} = 0,529$$

Et la variance résiduelle pour (N-l) degrés de liberté est donnée par :

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} = 5,882$$

$\hat{y}$  : Valeur du rendement de dégradation du colorant calculée à partir du modèle pour N=8, l = 6 avec l est le nombre de coefficients significatifs.

La valeur de F calculée est :  $F = \frac{5,882}{0,529} = 11,112$

La valeur tabulée du test de Fisher  $F_{0,95}(N-l, n_0-1) = F_{0,95}(2, 1)$  est égale à 200 pour N=8 et l=6 (l est le nombre de coefficients significatifs).

Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, *le modèle est donc sans biais*.

### ➤ Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} = 75,417$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

D'après la table de Fisher,  $F_{0,95}(l-1, N-l) = F_{0,95}(5, 2) = 19,3$ . Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et *le modèle est donc valide à 95%*. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 87,26 - 8,13x_1 + 11,45x_2 - 3,49x_3 + 7,14 x_1x_2 + 4,11x_2x_3$$



### ➤ Calcul du coefficient de détermination

Le coefficient de détermination est égal à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,994$$

Et le coefficient corrigé est égal à :

$$\overline{R^2} = R^2 - (1-R^2) \frac{l-1}{N-l} = 0,981$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.

### ➤ Validation du modèle par le point au centre

Pour cela, on compare la valeur du rendement calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude  $\hat{y}(0, 0, 0)$  à la moyenne des expériences au centre  $\bar{y}_0$ .

$$\begin{aligned}\hat{y}(0, 0, 0) &= 87,26\% \\ \bar{y}_0 &= 86,97\%\end{aligned}$$

L'écart absolu entre ces deux valeurs est inférieur à 5% puisqu'il est de l'ordre de 0,29%. Ce résultat confirme que le modèle linéaire de 1<sup>er</sup> degré, simule bien le procédé de décoloration pour le niveau de signification choisi.

### ➤ Analyse des résidus

#### a) Calcul de la moyenne des résidus

$$Moy_{résidus} = \frac{\sum e_i}{N} = \mathbf{0}$$

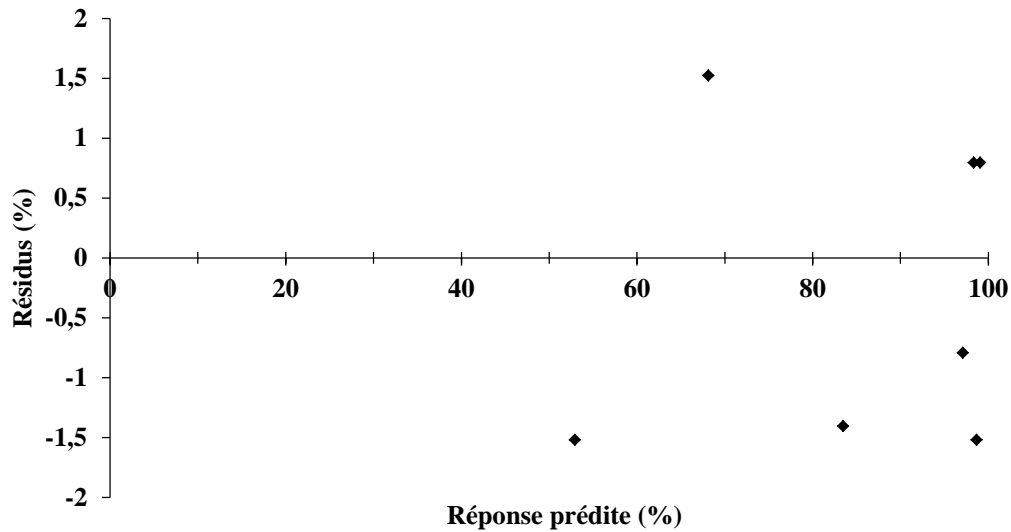
Avec :

$e_i = (y_i - \hat{y}_i)$  : résidus

N : nombre d'essais

La valeur moyenne des résidus est égale à zéro et d'après le diagramme des résidus (figure V.1) qui ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs  $\hat{y}_i$  et les résidus puisque l'erreur expérimentale est aléatoire (les points sont disposés aléatoirement), nous pouvons

conclure que le modèle mathématique de premier degré obtenu simule de manière parfaite le phénomène étudié.



**Figure V.1 :** Diagramme des résidus

### ➤ Analyse du Modèle

L'analyse du modèle établi précédemment nous renseigne sur les paramètres les plus influents :

- La densité de courant influence positivement avec un coefficient de +11,45;
- Le pH et la concentration initiale influent négativement avec des coefficients de -8,126 et de -3,492, respectivement.

L'analyse des interactions d'après la figure V.2 nous a permis de conclure que l'interaction pH-densité de courant et densité de courant-concentration initiale sont fortes.

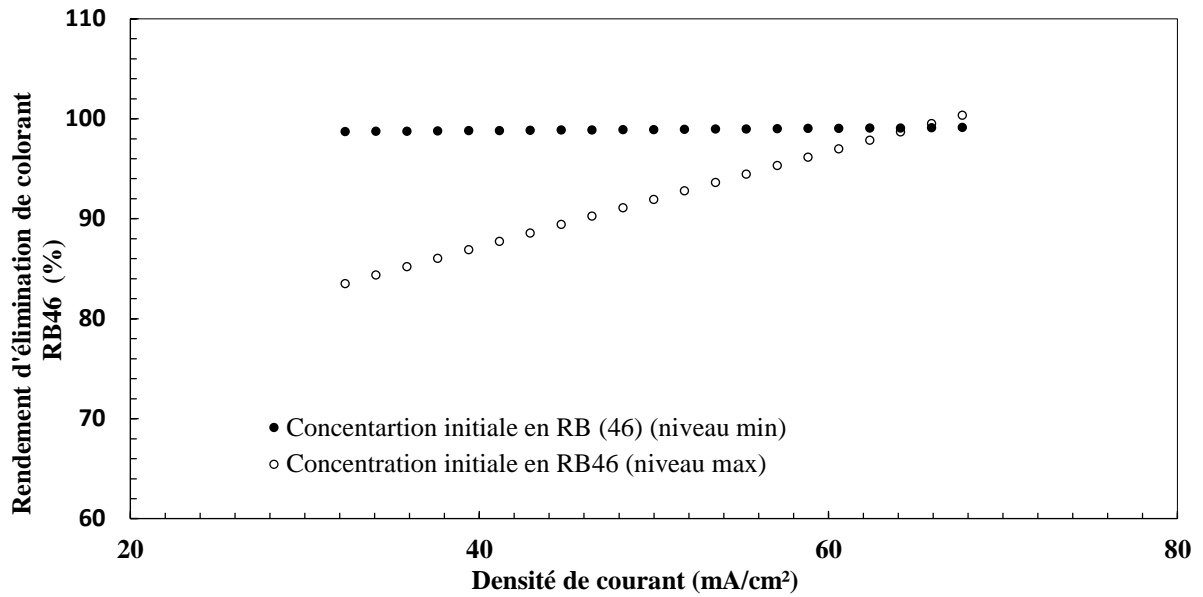


Figure V.2 : Interaction entre la densité de courant et la concentration initiale en colorant

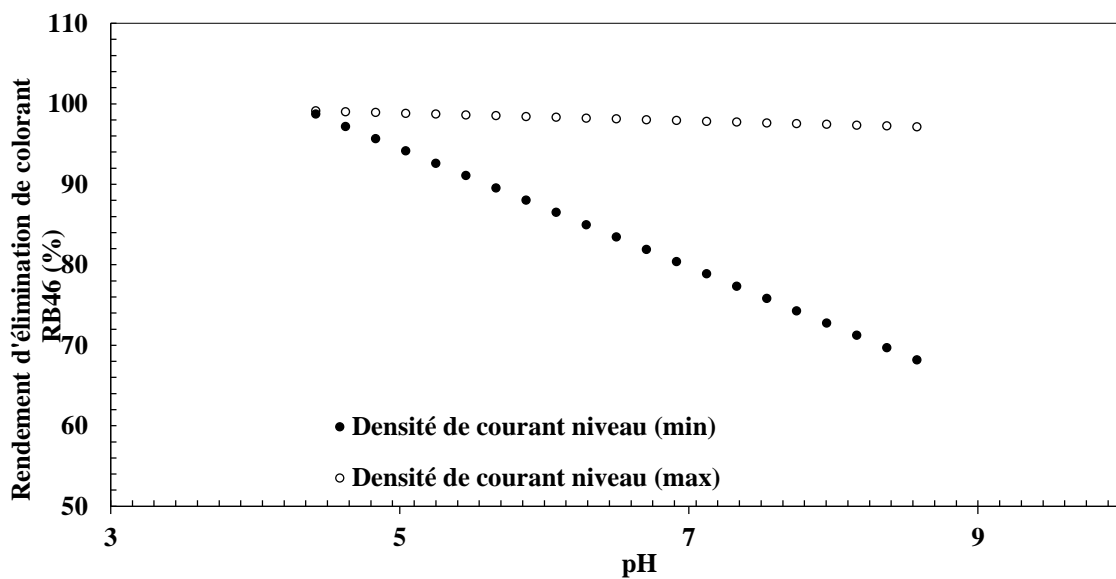


Figure V.3 : Interaction entre le pH et la densité de courant

## V.2 Optimisation

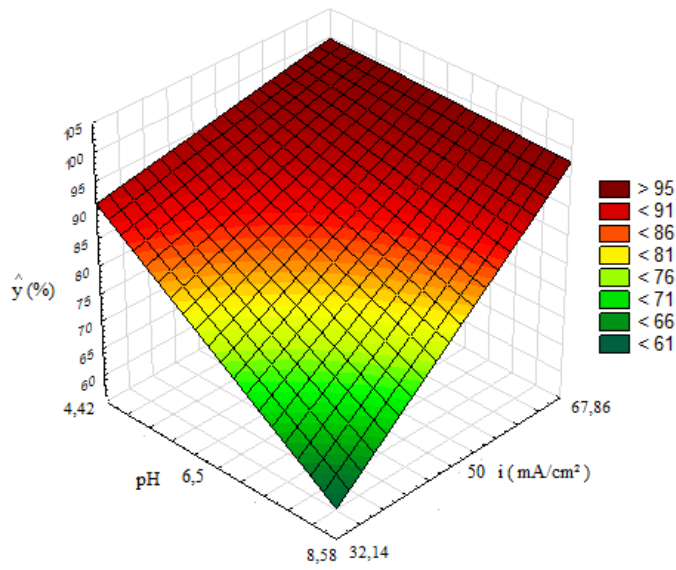
L'utilisation du modèle mathématique du premier degré précédemment établi pour l'étude de l'élimination du colorant rouge basique 46 par le procédé d'électrocoagulation permet d'accéder à la combinaison des trois paramètres opératoires conduisant au rendement

d'élimination optimale. Cet optimum est obtenu par le tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponses à l'aide du logiciel de STATISTICA.

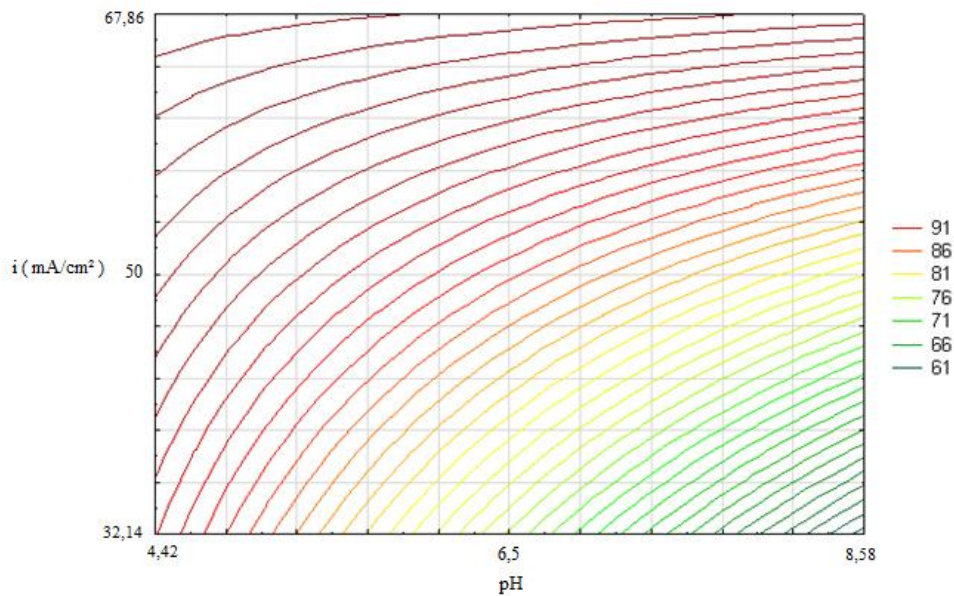
### V.2.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Vue l'importance des courbes iso-réponses, leurs tracés doivent accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les résultats recherchés. Pour ce faire :

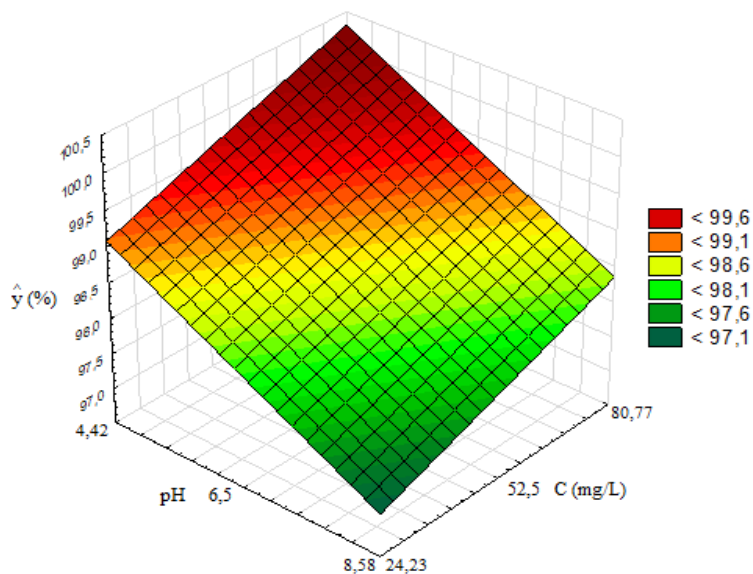
- Nous avons tracé dans le plan densité de courant ( $x_2$ ) et pH ( $x_1$ ) à différentes concentrations initiales en colorant ( $x_3$ ) à savoir : 24,23 ; 52,5 et 80,77 mg/L.  
Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses présentées dans les figures V.4 et V.5 donnent un rendement maximal de 91% pour une concentration initiale de 52,5 mg/L dans l'intervalle de pH entre [4,42 – 5,87] et une densité de courant variant entre 65 et 67,86 mA/cm<sup>2</sup>.
- Nous avons tracé aussi dans le plan pH ( $x_2$ ) et la concentration initiale ( $x_3$ ) pour différentes densités de courant ( $x_1$ ) : 32,14 ; 50 ; 67,86 mA/cm<sup>2</sup> (figure V.6 et V.7).  
Le meilleur rendement est plus de 98,5 % pour un pH varié entre [4,42 – 6,5] et une concentration initiale qui est entre [24,23 - 80,77] mg/L à une densité de courant de 67,86 mA/cm<sup>2</sup>.
- Dans le dernier plan on a tracé la densité de courant ( $x_2$ ) et la concentration initiale en colorant ( $x_3$ ), pour différentes valeurs du pH : 4,42 ; 6,5 ; 8,58 (figure V.8 et V.9),
- Les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses conduisent à un rendement maximal de 94% dans un milieu de pH égal à 6,5 et des concentrations initiales situées entre 66,63 et 80,77 mg/L pour une densité de courant comprise entre 67,14 et 67,86 mA/cm<sup>2</sup>.



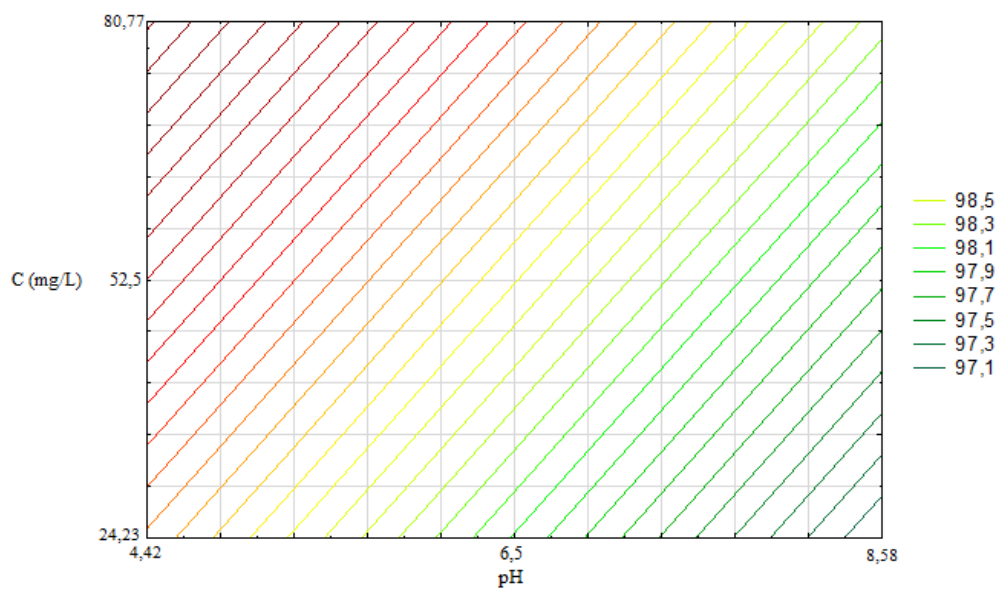
**Figure V.4 :** Surfaces de réponses dans le plan pH – densité de courant  
( $C_0= 52,5$  mg/L).



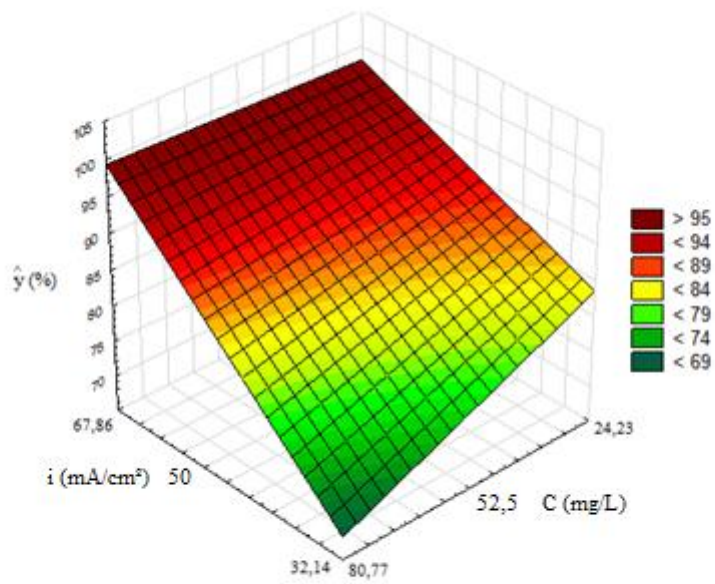
**Figure V.5 :** Courbes iso-réponses dans le plan pH – densité de courant  
( $C_0= 52,5$  mg/L).



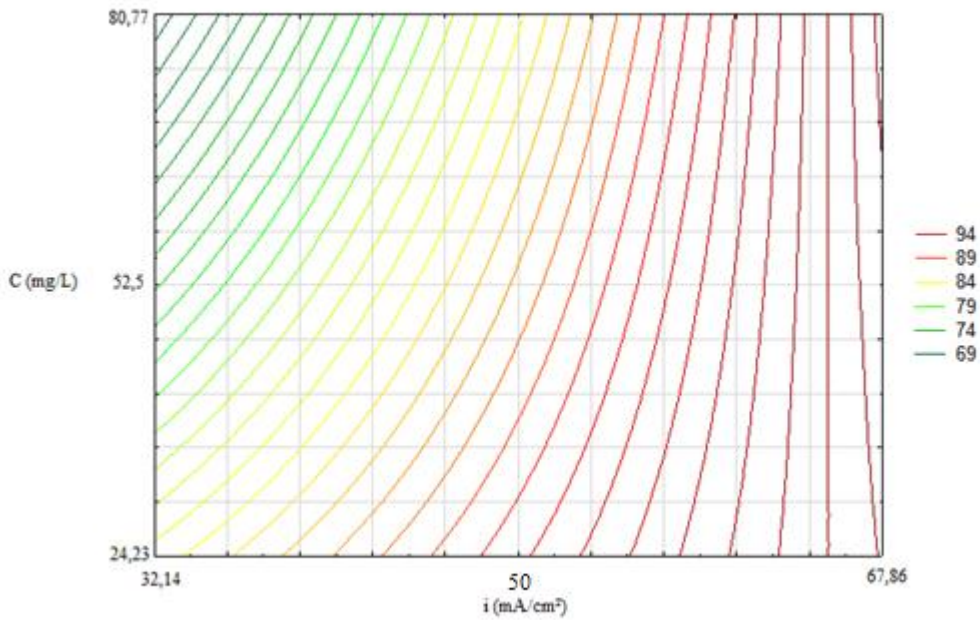
**Figure V.6 :** Surfaces de réponses dans le plan pH – concentration initiale  
( $i= 67,86 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figure V.7 :** Courbes iso-réponses dans le plan pH – concentration initiale  
( $i= 67,86 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figure V.8 :** Surfaces de réponses dans le plan densité de courant – concentration initiale (pH= 6,5).

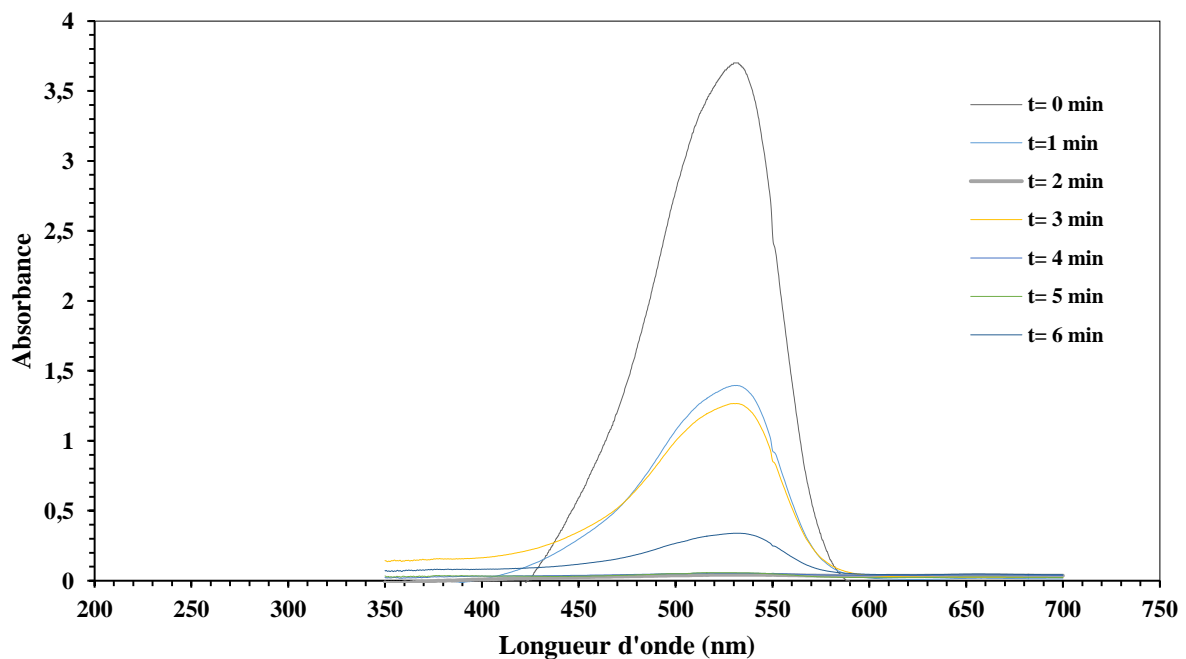


**Figure V.9 :** Courbes iso-réponses dans le plan densité de courant – concentration initiale (pH= 6,5).

### V.2.2 Validation du modèle par l'expérience

Après avoir tracées les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses avec différentes combinaisons entre la densité de courant, le pH et la concentration initiale en colorant, nous avons tenu à vérifier notre modèle par l'expérience. Pour ce faire, nous avons choisi de fixer les paramètres opératoires aux valeurs suivantes :  $C_0 = 52,5$  mg/L,  $i = 67,86$  mA/cm<sup>2</sup> et pH = 6,5 afin de comparer le rendement prédit au rendement réel. Dans les conditions spécifiées, le modèle élaboré prévoit un rendement d'élimination du colorant de 98,5% (Figure V.7)

Après avoir réalisé cette expérience, nous avons obtenu un rendement d'élimination de 99,24% (Figure V.10). L'écart est donc très faible soit 0,74%. Ce résultat permet de conclure que le modèle établi décrit de manière très satisfaisante le rendement d'élimination du colorant par le procédé d'électrocoagulation.



**Figure V.10.** Spectres de l'absorbance de la solution de RB46 en fonction du temps d'électrocoagulation.

Conditions :  $C_0 = 52,5$  mg/L ;  $i = 67,86$  mA/cm<sup>2</sup> ; pH = 6,5.









## **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Ce travail effectué au Laboratoire de Génie de l'Environnement. Cette étude avait pour objectifs d'éliminer le colorant Rouge Basique 46 par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer, rejets récupérés dans un chantier de construction en bâtiment. Pour ce faire, une étude cinétique sur l'élimination de ce polluant a été réalisée suivi d'une modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences.

Dans la première partie de notre étude, nous avons mené des expériences sur l'influence du pH initial du milieu, la densité de courant appliqué et la concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que :

- Dans le domaine étudié, l'augmentation de la densité de courant améliore le rendement d'élimination du colorant et réduit le temps d'électrolyse en effet, au bout de 4 minutes, une décoloration de 96% est obtenue pour une densité de courant de 80 mA/cm<sup>2</sup> et une concentration initiale en colorant de 10 mg/L.
- Les taux de décoloration les plus élevés sont enregistrés à pH 7,88.
- La concentration initiale en colorant influe négativement sur l'efficacité de l'élimination de celui-ci. En effet, le meilleur rendement d'élimination est obtenu avec la plus faible concentration initiale en colorant soit 10 mg/L.
- Dans la seconde partie, les plans d'expériences plus précisément un plan factoriel complet à 2 niveaux a été utilisé pour mettre en évidence l'effet des paramètres (pH, densité de courant et concentration initiale en RB46) ayant une influence sur le rendement d'élimination du colorant par le procédé utilisé.

Ce plan a conduit à un modèle mathématique de 1<sup>er</sup> ordre permettant la prévision du taux de décoloration de la solution traitée.

$$\hat{y} = 87,26 - 8,13x_1 + 11,45x_2 - 3,49x_3 + 7,14 x_1x_2 + 4,11x_2x_3$$

Ce modèle simule parfaitement le procédé étudié.

Après analyse, le modèle montre que le pH influe négativement avec un facteur de (-8,12), le paramètre densité de courant influe positivement sur la décoloration (+11,45),

## Conclusion générale

---

quant au paramètre concentration initiale, celle-ci influe négativement (-3,492) sur le taux d'élimination. Ces résultats confirment ceux obtenus lors des essais préliminaires.

Le modèle a mis en évidence l'existence de deux fortes interactions qui sont : pH - densité de courant et densité de courant - concentration initiale.

Le tracé des courbes de surfaces de réponses et les iso-réponses a permis de situer les domaines dans lesquels les rendements optimaux sont obtenus. Un rendement optimal de 98,5% est obtenu pour différentes combinaisons des paramètres étudiés.

Malgré la validation de ce modèle par les tests statistiques, nous avons tenu à le valider aussi par l'expérience en réalisant un essai avec une combinaison donnant un taux d'élimination théorique de 98,5%. Les paramètres ont donc été fixés à la concentration initiale de 52,5 mg/L, une densité de courant de 67,86 mA/cm<sup>2</sup> et un pH de 6,5. Le taux d'élimination en colorant obtenu par l'expérience est estimé à 99,24%, L'erreur maximale est de l'ordre de 0,74 %, valeur largement inférieure à 5% ce qui confirme la fiabilité de notre modèle.

### *Quelques perspectives :*

La durée de cette étude ayant été limitée, nous n'avons pas pu aller plus loin. Il serait donc intéressant d'aborder les points suivants :

- Elargir le domaine de variation des paramètres étudiés.
- Etudier d'autres paramètres tels que la température et la distance entre les électrodes.
- Faire une étude comparative avec d'autres molécules (antibiotique) avec un intérêt particulier pour les solutions contenant 2 ou plus de molécules.
- Tester l'élimination de polluants dans les effluents industriels.
- Réaliser une étude économique concernant le coût total de l'opération (électricité, matériel nécessaire...).



## **Annexes**

## Annexes A

### Table de Student

Unilatéral	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,025</b>	<b>0,01</b>	<b>0,005</b>
Bilatéral	<b>0,20</b>	<b>0,10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
<i>v</i>					
<b>1</b>	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
<b>2</b>	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
<b>3</b>	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
<b>4</b>	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
<b>5</b>	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
<b>6</b>	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
<b>7</b>	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
<b>8</b>	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
<b>9</b>	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
<b>10</b>	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
<b>11</b>	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
<b>12</b>	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
<b>13</b>	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
<b>14</b>	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
<b>15</b>	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
<b>16</b>	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
<b>17</b>	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
<b>18</b>	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
<b>19</b>	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
<b>20</b>	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
<b>21</b>	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
<b>22</b>	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
<b>23</b>	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
<b>24</b>	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
<b>25</b>	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
<b>26</b>	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
<b>27</b>	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
<b>28</b>	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
<b>29</b>	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
<b>30</b>	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
<b>40</b>	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
$\infty$	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

## Annexes B

### Table de Fisher

Valeur de 95<sup>èmes</sup> centiles (niveaux 0.05)

$F_{0.95}$  pour la distribution F

$V_1$  : degrés de liberté au numérateur

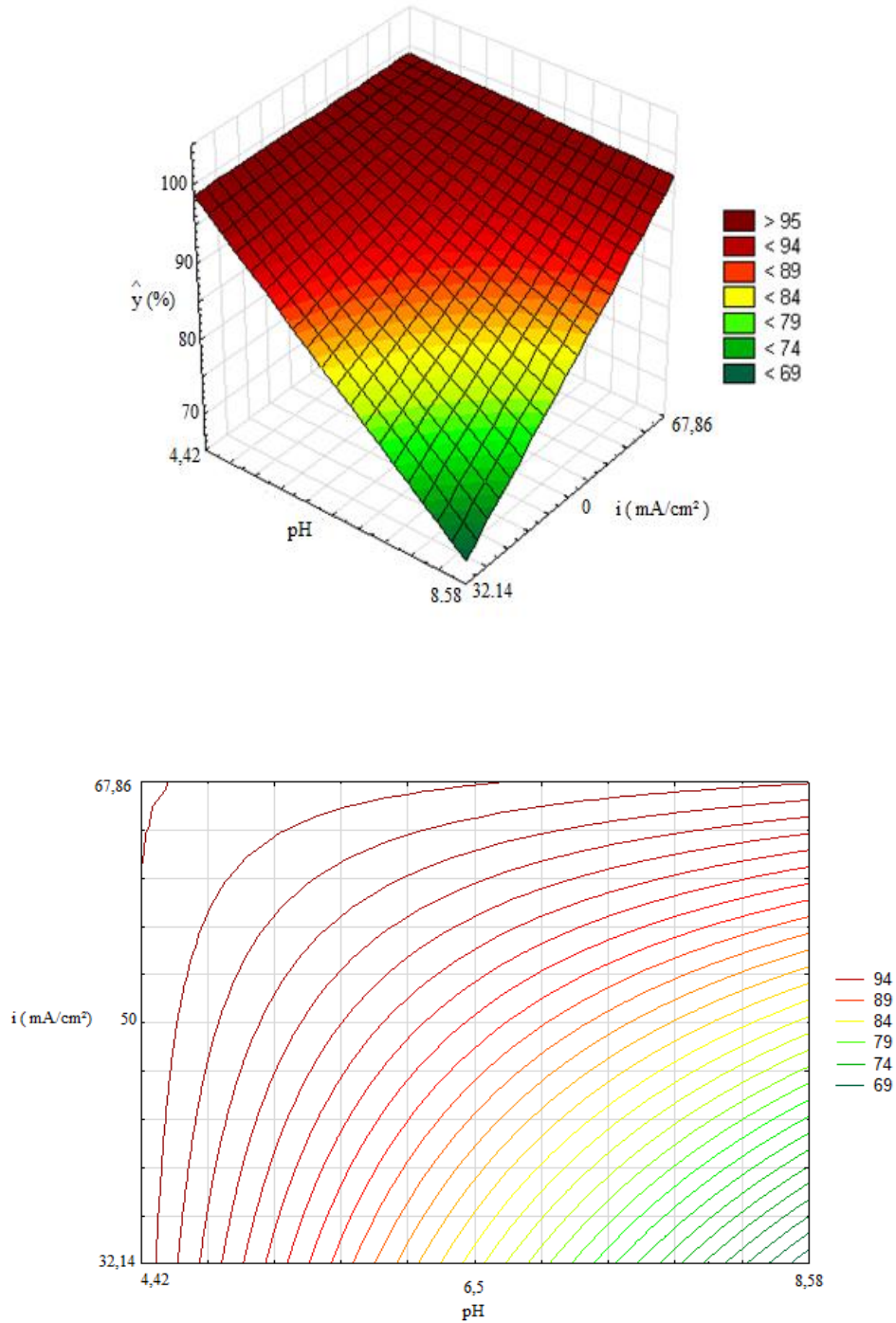
$V_2$  : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00



## Annexes C

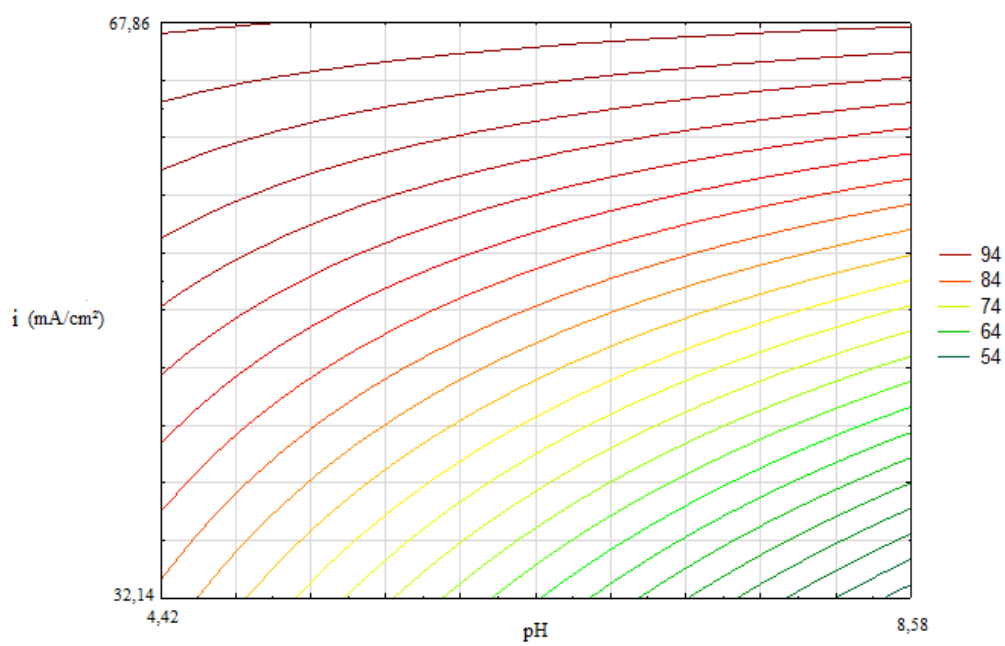
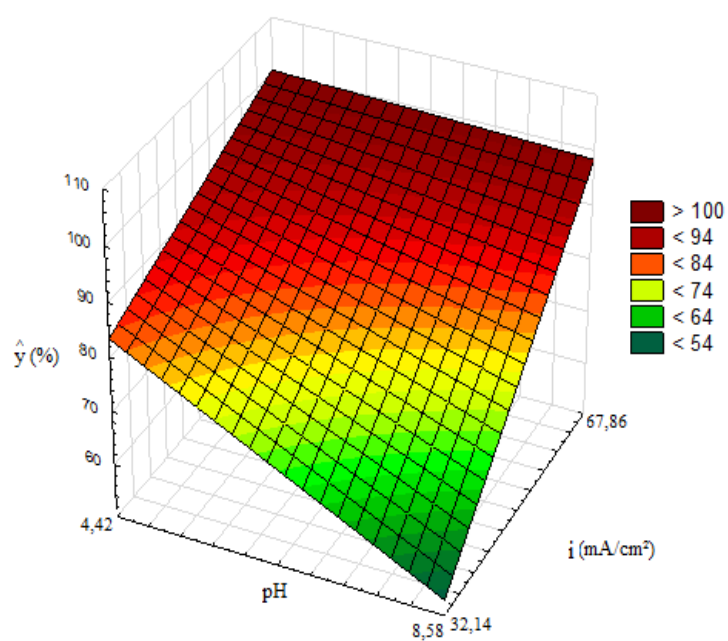
### Surfaces de réponses et courbes iso- réponses



**Figure 1** : courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_1 = \text{pH}$  et  $x_2 = \text{densité de courant}$

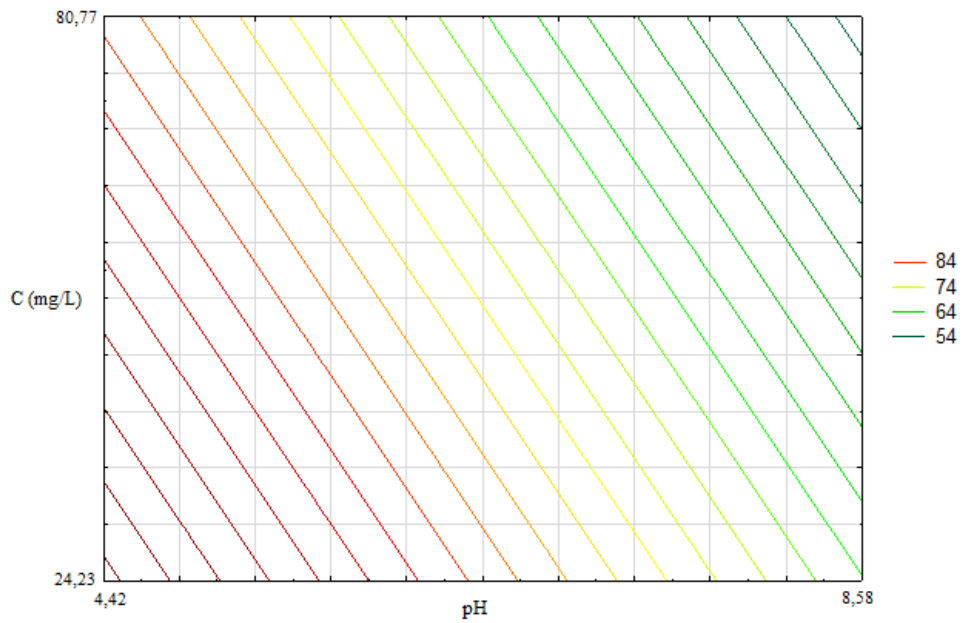
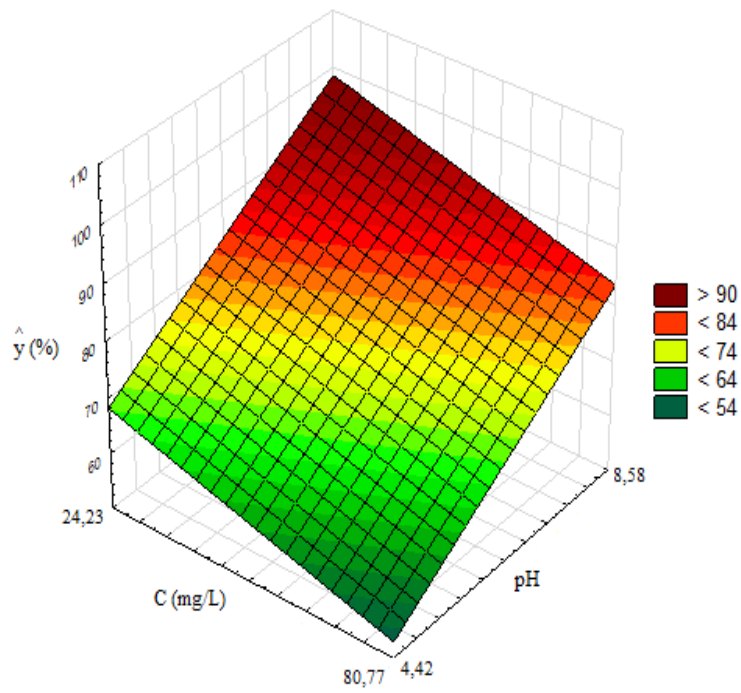
( $C_0 = 24.23 \text{ mg/L}$ )



**Figure 2 :** courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_1 = \text{pH}$  et  $x_2 = \text{densité de courant}$

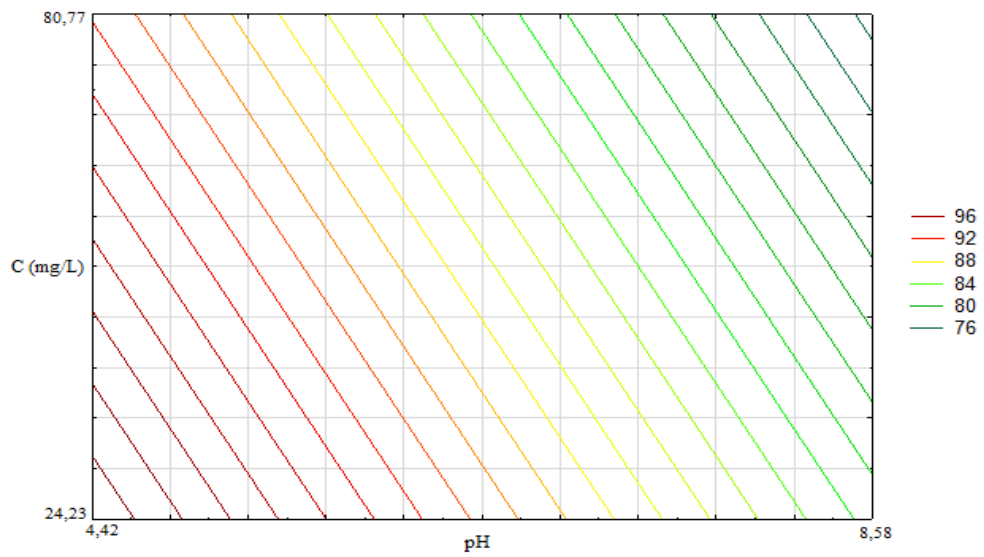
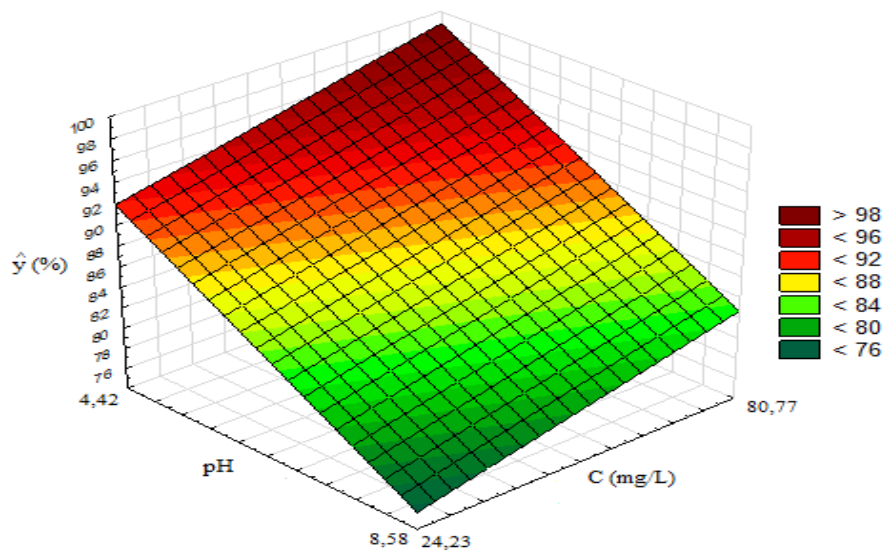
( $C_0 = 80.77 \text{mg/L}$ )



**Figure 3 :** courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_3 =$  concentration initial et  $x_1 =$  pH

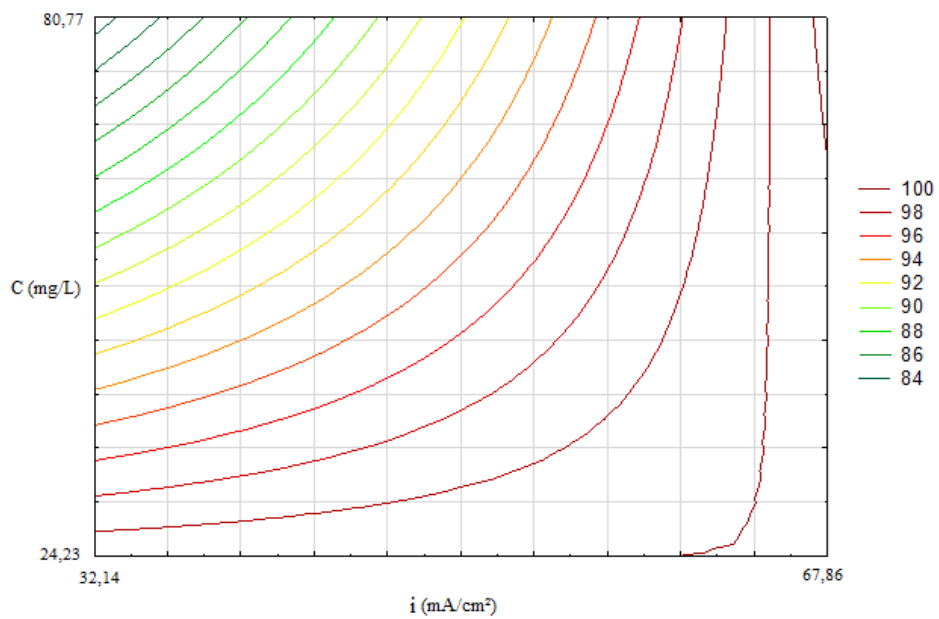
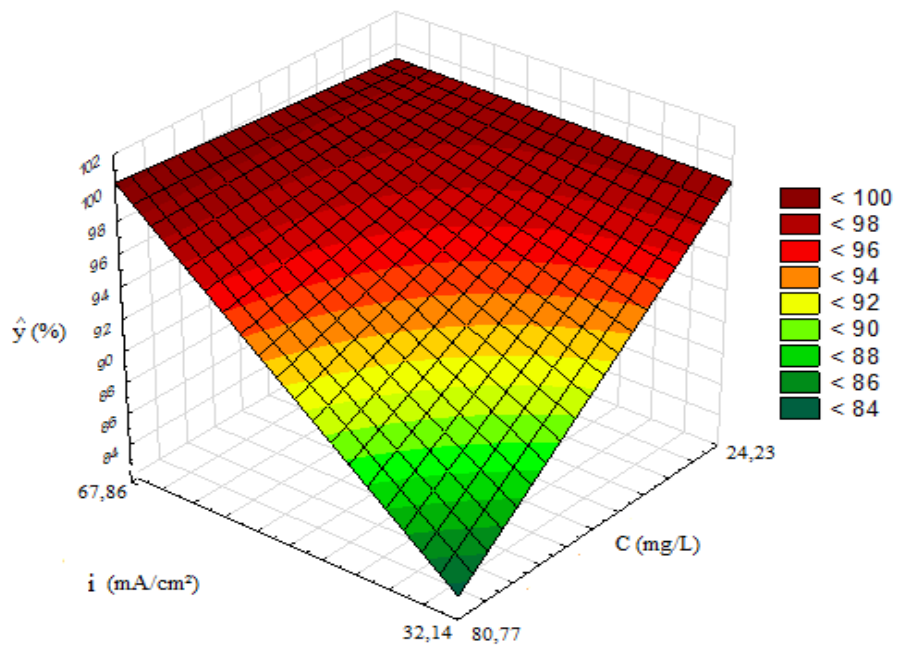
( $i = 32.14 \text{ mA/cm}^2$ )



**Figure 4:** courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_1 = \text{pH}$  et  $x_3 = \text{concentration initial}$

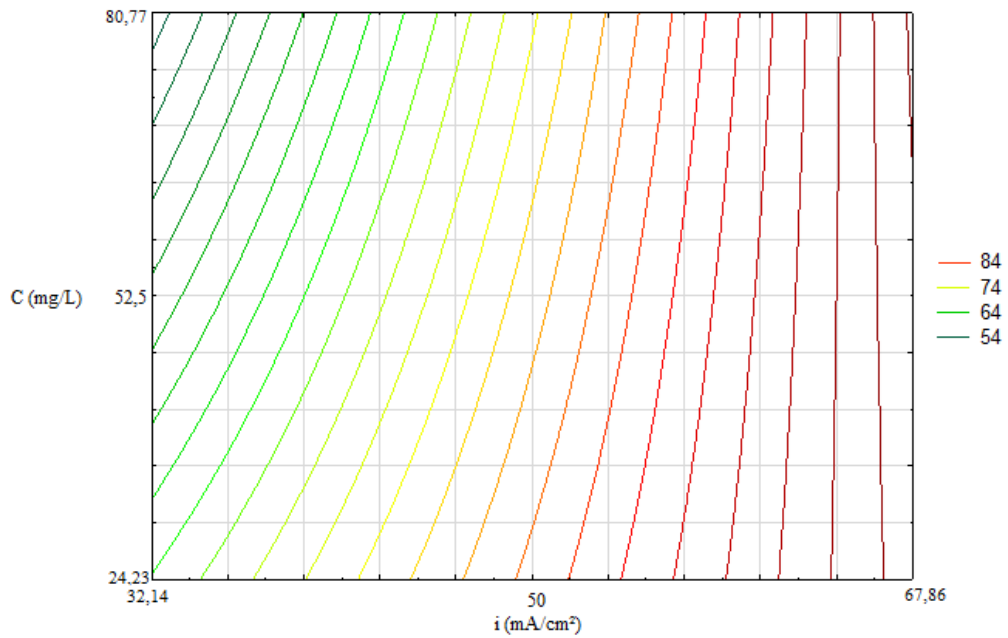
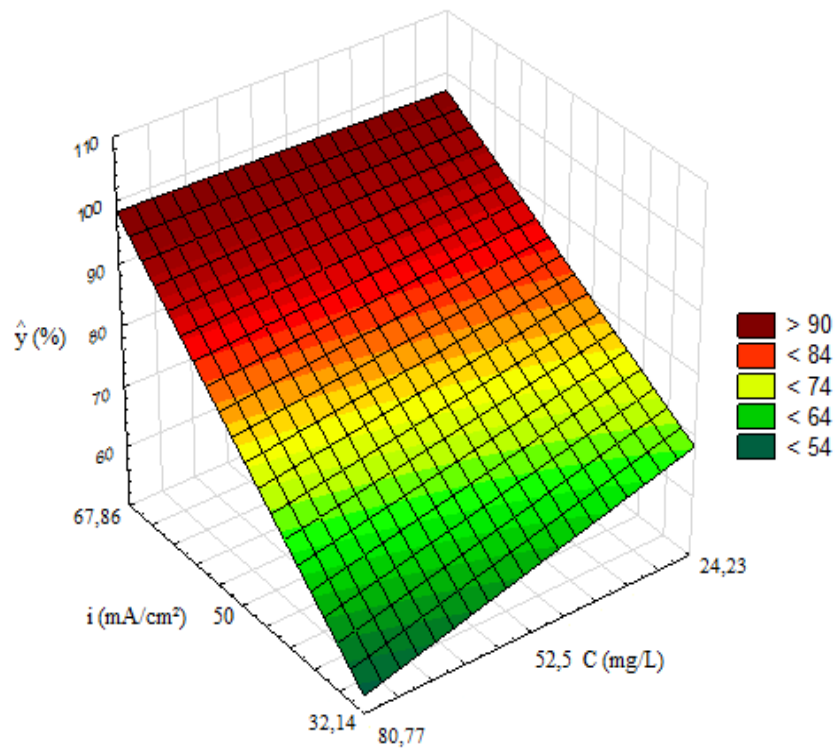
( $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ )



**Figure 5:** courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_2$  = densité de courant et  $x_3$  = concentration initial

(pH = 4.42)



**Figure 6** : courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

$x_2$  = densité de courant et  $x_3$  = concentration initial

(pH =8.58)



## Résumé

Ce travail a pour objectif de valoriser les bouts de ferraille rejet récupéré dans un chantier de construction en bâtiment, en électrodes dans le procédé d'électrocoagulation utilisé pour traiter des solutions de colorant rouge basique 46. Différents paramètres opératoires (pH, concentration initiale en colorant et densité de courant imposé) susceptibles d'avoir une influence sur le taux d'élimination du colorant ont été étudiés. L'étude a montré que l'augmentation de la densité de courant, les faibles concentrations en colorant et un pH neutre améliorent le rendement de décoloration de la solution traitée. La modélisation du rendement d'élimination par le plan factoriel complet à 2 niveaux a été utilisée pour mettre en évidence l'effet des paramètres opératoires. Ce plan a conduit à un modèle mathématique de 1<sup>er</sup> ordre qui simule parfaitement le procédé utilisé. Le modèle a également mis en évidence l'existence de deux fortes interactions qui sont : pH - densité de courant et densité de courant - concentration initiale. Un rendement optimal de 98,5% est obtenu pour différentes combinaisons des paramètres étudiés.

**Mots clés :** Rouge Basique 46, électrocoagulation, cinétique, plans d'expériences.

## Abstract

The objective of this work is to valorize the pieces of rejected scrap recovered in a building construction site, as electrodes in the electrocoagulation process used to treat solutions of basic red dye 46. Different operating parameters (pH, initial dye concentration and imposed current density) that may influence the dye removal rate were studied. The study showed that increasing the current density, low dye concentrations and neutral pH improved the decolorization yield of the treated solution. Modeling of the removal yield by the full factorial design ( $2^k$ ) was used to highlight the effect of the operating parameters. This design led to a 1<sup>st</sup> order mathematical model that perfectly simulates the process used. The model also highlighted the existence of two strong interactions: pH - current density and current density - initial concentration. An optimal yield of 98.5% is obtained for different combinations of the studied parameters.

**Key words:** Basic red 46, electrocoagulation, kinetic, experimental design.