

République Algérienne
Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement
Supérieur Et De La
Recherche Scientifique



الجمهورية الجزائرية
الديموقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي

Thèse présentée en vue de l'obtention Du diplôme de

Doctorat LMD

Université 20Août 1955 Skikda

Faculté de Technologie

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

**Elaboration d'un nouveau matériau et utilisation des
techniques électrochimiques et membranaires pour la
dépollution des eaux colorées de textiles**

Présentée par : **Kenza EL HADEF**

Soutenue publiquement le 10/10/2023

Devant le jury composé de :

Président	MESSIKH Nabil	Professeur	Université de Skikda
Rapporteur	BOUGDAH Nabil	MCA	Université de Skikda
Co-Encadrant	CHIKHI Mustapha	Professeur	Université de Constantine 3
Examineur	BELHOUCIEN Yougharta	MCA	Université de Skikda
Examinatrice	Chaib Nadjla	Professeur	Université de Skikda
Examineur	BOUSBA Salim	MCA	Université de Constantine 3

Année 2023

Dédicace

En signe de respect et de reconnaissance, je dédie ce modeste travail à :

Ma chère et tendre mère Nassira qui était patiente et qui m'en a tout donné : Encouragement, soutiens et surtout amour. Que Dieu le tout-puissant la protège « je t'aime » très forte maman ;

Mes sœurs : Naima, Fessa, Chafia, Hassa

Mes frères : Abd Elmadjid, Ayoub Heussni.

Mes nièces : Manel, Kaouthar, Ikhlus, Assil

Mes neveux : Tarek, Ahmed, Youness, Aness, Amdjed, Ishak. Abd Ennour, Djawad

A tous mes amis : Berkaoui Anoir, Laggoun Zakaria, Semassi Seif Eddine



REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je dirai « el hamdou li Allah » de m'avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de thèse de Doctorat. « Le tout puissant » m'a bien guidé pour l'exécuter et le bien façonner.

Ce travail expérimental a été réalisé au laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de la faculté de Génie des Procédés de l'Université Constantine 3.

*Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur N. **BOUGDAH**, maitre de conférences « MCA » à l'université de 20 Août 1955 Skikda. Il a dirigé ce travail sans relâche et avec beaucoup de compétence et de qualités humaines. Ses connaissances et ses excellents conseils ont permis de mener à bien l'ensemble de mes recherches. Je tiens à le remercier sincèrement et lui exprimer toute ma reconnaissance.*

*Mes plus sincère remerciement à mon co-encadreur Monsieur M. **CHIKHI** professeur à l'université Salah Bounider Constantine 3, d'avoir codirigé ce travail de thèse ; J'admire en lui sa qualité dz pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur.*

*Nous aimerions également remercier Monsieur A.H. **ELHADEUF**, pour toutes les discussions autour le matériel de l'électrocoagulation, qui n'est ménagé aucun effort pour nous aider et nous assurer la réalisation d'une grande partie des expériences.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur N. **MESSIKH**, Professeur à l'université de 20 Août 1955 Skikda, d'avoir bien voulu assurer la présidence du jury.*

*Madame N. **CHAIEB**, Professeur à l'université de 20 Août 1955 Skikda, a bien voulu me faire le plaisir d'accepter de faire partie de jury, je l'en remercie très sincèrement.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Y. **BELHOUCIENE**, maitre de conférences « MCA » à l'université de 20 Août 1955 Skikda, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je suis également très honorée de la présence de Monsieur S. **BOUSBA**, maitre de conférences « MCA » à l'université de Salah Bounider Constantine 3 pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté de juger cette thèse.*

Le présent travail consiste à étudier l'élimination de deux colorants textiles (rouge azucryl (RA) et poly noire (PN) par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en Aluminium recyclées (nous avons testé l'effet de deux types d'électrodes, à savoir l'Aluminium des canettes et l'Aluminium des plaques d'immatriculation). Alors en vue d'améliorer les performances du traitement des effluents textiles, le procédé de la combinaison « électrocoagulation- microfiltration » s'est présenté comme une technique de traitement alternative aux procédés conventionnels. Les résultats expérimentaux pour l'élimination du (RA) nous permettent de dire que l'application de ce procédé donne des rendements de décoloration (%) très satisfaisants, un rendement de 99,76 % pour un temps de traitement de 35 min, un pH initial de 8, l'intensité de 0,25 A, et la distance 1cm est obtenue pour les électrodes des canettes recyclées ; et un rendement de 94,16 % est obtenu pour les électrodes non recyclées pendant une durée de 60 min. Et d'un point de vue économique, à travers les résultats que nous avons obtenus, on peut dire que l'électrocoagulation est une technique très économique puisque le prix du traitement pour les électrodes recyclées est de $6,63 \cdot 10^{-1}$ DA ($4,4 \cdot 10^{-3}$ \$) /m³ d'eau traitée pour l'intensité de 0,25A. La deuxième étude est basée sur l'élimination de colorant textile (PN), Lors de la modélisation par le plan composite centré, les valeurs des coefficients de détermination du taux de décoloration pour t = 30, 45 et 60 min sont $R^2 = 94,84, 96,29$ et $96,26$ % respectivement, suggérant une forte significativité des modèles obtenus, qui sont en bon accord avec les données expérimentales. La troisième partie de ce travail vise l'étude de l'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 533$ et 571 nm), la turbidité et la DCO des eaux usées textiles par électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes recyclées (qui ont été préparées à partir du recyclage de vieilles plaques d'immatriculation de véhicules), et le processus hybride EC-MF. Le procédé (EC) s'est avéré prometteur et a produit plus de 90% d'efficacité d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO dans des conditions de fonctionnement optimisées : temps de réaction de 100 min, intensité de courant de 0,30A, distance inter-électrodes de 1 cm et 4 électrodes avec le système monopolaire en parallèle (MP-P).

Mots clés: Aluminium recyclées, Colorant textile, Électrocoagulation, Effluent textile, Microfiltration.

The current study involves investigating the removal of two textile dyes, azucryl red (RA) and poly black (PN), using the electrocoagulation process with recycled aluminum electrodes (two types were tested: aluminum from cans and aluminum from license plates). With the aim of enhancing the efficiency of treating textile effluents, the combination of "electrocoagulation-microfiltration" was presented as an alternative treatment method to conventional processes. Experimental results for RA removal indicate that this process achieves highly satisfactory discoloration rates (%), with a yield of 99.76% attained within 35 minutes, at an initial pH of 8, intensity of 0.25 A, and an electrode distance of 1 cm when using recycled can electrodes. Additionally, a yield of 94.16% was achieved with non-recycled electrodes over a 60-minute period. From an economic perspective, the results show that electrocoagulation is highly cost-effective, with a treatment cost of $6.63 \cdot 10^{-1}$ Algerian Dinar ($4.4 \cdot 10^{-3}$ \$) per cubic meter of treated water for an intensity of 0.25A with recycled electrodes.

The second part of the study focuses on eliminating the textile dye PN. By employing a centered composite plane for modeling, the determination coefficient values for the discoloration rate at $t = 30, 45,$ and 60 minutes were 94.84%, 96.29%, and 96.26%, respectively, indicating the strong significance of the models obtained, which align well with experimental data. The third section aims to explore the removal of color (at $\lambda_{\max} = 533$ and 571nm), turbidity, and COD from textile wastewater using electrocoagulation (EC) with recycled electrodes (derived from old vehicle license plates) and the EC-MF hybrid process. Under optimized conditions (100 minutes reaction time, 0.30 A current intensity, 1 cm inter-electrode distance, and 4 electrodes in parallel with the monopolar system), the EC process demonstrated a removal efficiency exceeding 90% for color, turbidity, and COD.

Keywords: Recycled aluminum, Textile dye, Electrocoagulation, Textile effluent, Microfiltration.

البحث الحالي يهدف إلى دراسة إزالة صبغين نسيجين (الأزوكريل الأحمر (RA) والبولي الأسود (PN)) باستخدام عملية التختير الكهربائي باستخدام قطبين من الألمنيوم المعاد تدويره (تم اختبار تأثير نوعين من القطبين، أي الألمنيوم علب المشروبات وألمنيوم لوحات الترقيم). بهدف تحسين أداء معالجة مياه الصرف النسيجية، ظهرت عملية "التختير الكهربائي - الترشيح الدقيق" كتقنية بديلة للعمليات التقليدية. تشير النتائج التجريبية لإزالة الأزوكريل إلى أن استخدام هذه العملية يؤدي إلى نسبة إزالة لون (%) مرضية للغاية، حيث تحقق نسبة إزالة بلغت 99.76% في ظروف معينة، وهي: زمن معالجة 35 دقيقة، وقيمة pH ابتدائية تبلغ 8، وكثافة تيار 0.25 أمبير، والمسافة بين القطبين 1 سم عند استخدام قطبين معاد تدويرهما من علب المشروبات؛ بينما تم الحصول على نسبة إزالة قدرها 94.16% باستخدام قطبين غير معاد تدويرهما لمدة 60 دقيقة. من الناحية الاقتصادية، يمكن القول من خلال النتائج التي تم الحصول عليها أن التختير الكهربائي هو تقنية اقتصادية جدًا، حيث بلغ سعر المعالجة باستخدام القطبين المعاد تدويرهما 6.63×10^{-1} د.ج (4.4×10^{-3} دولار أمريكي) لكل متر مكعب من المياه المعالجة بكثافة تيار 0.25 أمبير. الدراسة الثانية تركز على إزالة صبغة البولي الأسود، وأثناء التصميم باستخدام نموذج التخطيط المركب المركز، كانت قيم معاملات التحديد لمعدل الإزالة عند $t = 30$ ، $R^2 = 94.84\%$ ، و 96.29% ، و 96.26% على التوالي، مما يشير إلى أهمية كبيرة للنماذج المحسوبة، والتي تتفق تمامًا مع البيانات التجريبية. الجزء الثالث من هذا العمل يستهدف دراسة إزالة اللون (عند $\lambda_{max} = 533$ و 571 نانومتر)، والعكورة، والطلب الكيميائي الكلي لمياه الصرف النسيجية باستخدام التختير الكهربائي باستخدام قطبين معاد تدويرهما (تم تحضيرهما من إعادة تدوير لوحات الترقيم القديمة للمركبات)، وعملية التختير الكهربائي المركبة مع الترشيح الدقيق. أثبتت العملية الكهربائية فعاليتها وأنتجت أكثر من 90% كفاءة في إزالة اللون والعكورة والطلب الكيميائي الكلي في ظروف تشغيل محسنة: زمن رد الفعل 100 دقيقة، وكثافة تيار 0.30 أمبير، ومسافة بين القطبين 1 سم، و4 قطبين في نظام أحادي القطب موازي.

كلمات مفتاحية: ألمنيوم معاد تدويره، صبغة نسيجية، التختير الكهربائي، مياه صرف نسيجية، الترشيح الدقيق.

Table des matières

Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	XIV
Nomenclature.....	XVII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Colorants et problèmes environnementaux

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les colorants	4
I.3. Classification des colorants.....	5
I.3.1. Classification chimique	5
I.3.2. Classification tinctoriale	7
I.4. Utilisation des colorants.....	7
I.5. La coloration textile	7
I.5.1. Définition de la teinture	7
I.5.2. Les fibres textiles.....	8
I.6. Caractéristiques des effluents industriels textiles.....	9
I.7. Impact des rejets textiles	10
I.8. Normes et réglementation.....	10
I.9. Traitement des rejets colorés.....	11
I.9.1. Physique.....	11
I.9.2. Chimique.....	13
I.9.3. Biologique.....	13

Chapitre II : Les Procédés d'Electroflottation- Electrocoagulation

II.1. Introduction.....	15
II.2. L'électroflottation (EF).....	15
II.2.1. Principe de l'électroflottation.....	16
II.2.2. Paramètres influençant les procédés d'électroflottation.....	16
II.3. Electrocoagulation.....	18
II.3.1. Historique du procédé.....	18

II.3.2. Principe du procédé d'électrocoagulation.....	18
II.4. Mécanisme de formation des hydroxydes.....	19
II.4.1. L'aluminium.....	20
II.4.2. Le fer.....	22
II.5. Les différents modes de connexions électriques.....	23
II.6. Théorie de l'électrolyse	25
II.6.1. Principales lois de l'électrolyse.....	25
II.7. Rappels sur le procédé de coagulation-floculation.....	26
II.7.1. Théorie de la double couche.....	27
II.7.2. Potentiel Zêta.....	28
II.7.3. Facteurs influençant la coagulation.....	29
II.7.3.1. Influence du pH.....	29
II.7.3.2. Influence des sels dissous.....	29
II.7.3.3. Influence du coagulant.....	30
II.7.3.4. Influence De la turbidité.....	30
II.8. Les principaux coagulants utilisés.....	30
II.9. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation.....	30
II.10. Exemples d'effluents traités par électrocoagulation.....	31
II.11. Discussion sur les technologies hybrides (EC - procédés membranaire).....	33

Chapitre III : Les plans d'expériences

III.1. Introduction.....	35
III.2. Historique des plans d'expériences.....	35
III.3. Présentation des plans d'expériences.....	36
III.4. Principe des plans d'expériences.....	36
III.5. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience.....	37
III.6. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences.....	38
III.6.1 Réponses, facteurs, niveaux.....	38
III.6.2 L'effet d'un facteur.....	39
III.6.3 Notion des interactions.....	40
III.6.4. Variables codées ou variables centrées réduites.....	42
III.7. Principaux avantages des plans d'expériences.....	42

III.8. Les types des plans d'expériences.....	42
III.8.1 Plans factoriels 2^k	43
III.8.1.1. La matrice d'expériences.....	43
III.8.1.2. Notion de modèle et de régression linéaire multiple.....	44
III.8.2. Les plans de surface de réponses.....	45
III.8.2.1. Plans pour l'étude des modèles du second degré.....	45
III.8.2.2. Plan Box- Behnken.....	46
III.8.2.3. Plan composite centrés.....	47
III.9. Analyse d'un plan de surface de réponse.....	48
III.9.1. Valeur de p – Modèle.....	48
III.9.2. Valeur de p - Facteurs, interactions et groupes de termes.....	49
III.9.3. F-value.....	49
III.9.4. L'écart type S.....	49
III.9.5. Le coefficient de détermination (R^2).....	49
III.9.6. Le R^2 ajusté.....	50
III.10. Analyse graphique des résultats.....	50
III.10.1. Courbes iso-réponse (graphique de contour).....	50
III.10.2. Diagramme de surface en 3D.....	50
III.10.3. Le diagramme d'optimisation (fonction de désirabilité).....	50
III.11. Les logiciels d'analyse statistique.....	51

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Matériels utilisés.....	52
IV.2.1. Dispositifs expérimentaux.....	52
IV.2.2. Les produits utilisés.....	59
IV.2.2.1. Les colorants utilisés.....	59
IV.3. Méthodes d'analyses.....	61
IV.3.1. Mesure de la turbidité.....	61
IV.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO).....	62
IV.3.3. Mesure de pH.....	63
IV.3.4. Mesure de conductivité.....	64
IV.4. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....	64

IV.4.1. Mesure de λ_{\max} pour les deux colorant.....	65
IV.4.2. Courbes d'étalonnages.....	67
IV.5 Les étapes de recyclages les canettes.....	68
Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'Aluminium issu de canettes recyclées	
V.1. Introduction.....	73
V.2. Optimisation des conditions opératoires.....	73
V.2.1. Effet du pH.....	73
V.2.2. Effet de l'intensité de courant.....	76
V.2.3. Effet de la distance inter-électrode.....	77
V.2.4. Effet de la salinité.....	78
V.2.5. Effet de la concentration initiale.....	79
V.2.6. Effet de la nature des électrodes.....	80
V.3. Modélisation du procédé d'EC par les plans d'expériences.....	81
V.3.1 Caractéristiques du problème.....	81
V.3.2. Choix des Paramètres.....	82
V.3.3. Modélisation du taux de décoloration.....	83
V.3.3.1. Diagrammes factoriels.....	85
V.3.3.2. Résultats calculés par les modèles mathématiques pour le taux de décoloration.....	87
V.3.4. Modélisation du Taux d'élimination de la turbidité.....	89
V.3.4.1. Résultats calculés par les modèles mathématiques pour le l'abattement de la turbidité.....	97
V.4. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés par les modèles mathématiques d'EC.....	99
V.5. La consommation énergétique est le coût de traitement pour l'EC.....	101
V.6. Conclusion.....	103

Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé

VI.1. Introduction.....	104
VI.2. L'effet des principaux paramètres.....	104
VI.2.1. Effet du pH initial.....	104
VI.2.2. Effet de la concentration initiale de colorant.....	106
VI.2.3. Effet de la dissolution des électrodes.....	107
VI.2.4. Effet de la tension entre les électrodes au cours de l'EC.....	108
VI.2.5. Effet de la surface immergée des électrodes.....	109
VI.2.6. Effet de la géométrie des électrodes sur l'EC.....	110
VI.2.7. Effet du type d'électrode.....	111
VI.2.8. Effet de la géométrie de réacteur.....	112
VI.3. Résultats de la modélisation.....	114
VI.3.1. Conception expérimentale.....	114
VI.3.2. Contours et surfaces de réponse.....	119
VI.3.3. Effets principaux et les interactions des facteurs.....	129
VI.3.4. Diagramme d'optimisation.....	131
VI.3.5. Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés.....	132
VI.4. Efficacité des paramètres d'électrocoagulation optimisés pour le traitement des effluents textiles réels.....	134
VI.5. Caractérisation des électrodes recyclées avant et après traitement par électrocoagulation.....	134
VI.6. Consommation d'énergie et coût de traitement de l'EC.....	136
VI.7. Conclusion.....	138

Chapitre VII : Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation à l'aide d'électrodes recyclées et par procédé hybride électrocoagulation-microfiltration avec optimisation par le plan Box-Behnken

VII.1. Introduction.....	139
VII.2. Optimisation des paramètres d'EC.....	139
VII.2.1. Effet du temps de réaction.....	139

VII.2.2. Effet de l'intensité de courant.....	140
VII.2.3. Effet de la distance inter-électrodes.....	142
VII.2.4. Influence du type de connexion électrique.....	143
VII.3. Les caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par électrocoagulation.....	146
VII.4. Traitement d'effluent textile par le procédé hybride EC-MF.....	147
VII.4.1. Optimisation de la pression transmembranaire (PTM).....	147
VII.4.2. Traitement des effluent textiles dans des conditions optimales.....	148
VII.4.3. Les concentrations des colorant dans le rejet textile.....	150
VII.5. Optimisation de la combinaison EC-MF par la méthodologie de surface de réponse (MSR).....	152
VII.5.1. Conception expérimentale.....	152
VII.5.2. Analyse et interprétation des réponses par le plan de Box-Behnken.....	153
VII.5.3. Optimisation par Box-Behnken.....	157
VII.6. Analyse par fluorescence des rayons X (XRF).....	161
VII.7. Conclusion.....	162
Conclusion générale.....	164
Références bibliographiques.....	167

Liste des figures

Chapitre II : Les Procédés d'Electrocoagulation-Electroflottation

Figure II.1. Schéma de principe du procédé d'électroflottation.....	16
Figure II.2. Principe général du procédé d'électrocoagulation.....	19
Figure II.3. (a) et (b) diagrammes de prédominance des espèces d'Al et effet du pH.....	20
Figure II.4. Schéma fonctionnel de l'électrolyse.....	25
Figure II.5. Phénomène de coagulation-floculation chimique.....	27
Figure II.6. La théorie de la double couche.....	28

Chapitre III : Les plans d'expériences

Figure III.1. Principe des plans d'expériences.....	37
Figure III.2. Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.....	39
Figure III.3. Effet d'un facteur.....	40
Figure III.4. Aucune interaction.....	40
Figure III.5. Forte interaction.....	41
Figure III.6. Très forte interaction.....	41
Figure III.7. Représentation de modèle vrai et de modèle linéaire ajusté.....	45
Figure III.8. Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	46
Figure III.9. Plan centre composite à deux et trois facteurs.....	48

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Figure IV.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé d'électrocoagulation.....	53
Figure IV.2. Electrodes d'aluminium recyclé (aluminium des canettes).....	53
Figure IV.3. Electrodes d'aluminium recyclé (aluminium des plaques d'immatriculation).....	54
Figure IV.4. Electrodes d'aluminium recyclé (les canettes).....	54
Figure IV.5. Electrodes d'aluminium non recyclé.....	54
Figure IV.6. Electrodes utilisés en fer.....	55
Figure IV.7. Composition élémentaire d'électrode (d'Aluminium des canettes recyclées) réalisée par MEB.....	56
Figure IV.8. Composition élémentaire d'électrode (d'Aluminium des plaques d'immatriculation recyclées) réalisée par MEB.....	56

Figure IV.9. Montage de la microfiltration.....	55
Figure IV.10. Membrane de microfiltration utilisée dans notre travail.....	59
Figure IV.11. Formule développée du poly noire.....	59
Figure IV.12. Formule développée du rouge azucryl.....	60
Figure IV.13. Rejet réel de teinture.....	61
Figure IV.14. Turbidimètre de type HI88703 de Hanna Instruments.....	62
Figure IV.15. DR 3900 spectrophotomètre.....	63
Figure IV.16. Chauffe tubes à 150°C.....	63
Figure IV.17. Courbe d'étalonnage pour la mesure de DCO.....	63
Figure IV.18. pH-mètre de type (JENWAY 3505).....	64
Figure IV.19. Conductimètre de type HI8820N.....	64
Figure IV.20. Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde (λ_{\max}) pour le poly noire (pH=6.08).....	66
Figure IV.21. Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde (λ_{\max}) pour le rouge azucryl (pH=7.4).....	66
Figure IV.22. La courbe d'étalonnage (poly black).....	67
Figure IV.23. La courbe d'étalonnage (rouge azucryl).....	67
Figure IV.24. Le ramassage des canettes.....	68
Figure IV.25. Presse à balles horizontale.....	69
Figure IV.26. Four de fusion d'aluminium.....	70
Figure IV.27. Les canettes d'aluminium fondues.....	71
Figure IV.28. Lingot d'aluminium.....	72
Figure IV.29. Formation du rebue d'aluminium.....	72

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'Aluminium issu de canettes recyclées

Figure V.1. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps sous l'effet du pH initial (Int = 0,25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L).....	74
Figure V.2. Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation, pour différentes valeurs de pH initial en fonction du temps (Dis = 1 cm, Int = 0.25 A, [NaCl] = 1g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L).....	75

Figure V.3. Variation du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes intensités du courant (Dis=1cm, [NaCl]=1g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L, pH=8).....	76
Figure V.4. Effet de la distance inter-électrode sur le taux de décoloration en fonction du temps (Int= 0.25 A, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/ L, pH =8).....	78
Figure V.5. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes concentrations en NaCl (Int = 0.25 A, Dis =1cm, [colorant] ₀ = 10 mg/L, pH = 8).....	79
Figure V.6. Elimination du colorant sous l'effet de sa concentration initiale (mg/L) (Int=0.25A,Dis=1 cm,[NaCl]=1g/L,pH=8).....	80
Figure V.7. Variation du taux de décoloration avec le temps pour deux types d'Aluminium (Int = 0.25A, Dis =1cm, [NaCl]=1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L, pH = 8)...	81
Figure V.8. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour t = 10 min concernant la modélisation du taux de décoloration.....	85
Figure V.9. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour t = 15 min concernant la modélisation du taux de décoloration.....	85
Figure V.10. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour t = 20 min concernant la modélisation du taux de décoloration.....	86
Figure V.11. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour t = 25 min concernant la modélisation du taux de décoloration.....	86
Figure V.12. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour t = 35 min concernant la modélisation du taux de décoloration.....	87
Figure V.13. Evolution du taux de décoloration avec le temps pour différents pH (Int = 0.25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L).....	88
Figure V.14. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes distance inter-électrode (Int = 0.25 A, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L, pH = 8).....	88
Figure V.15. Evolution du taux de décoloration sous l'effet de l'intensité du courant (A) en fonction du temps (Dis=1 cm, [NaCl]=1 g/L, [colorant] ₀ =10 mg/ L, pH=8).....	89
Figure V.16. Graphique des effets principaux et des interactions pour t=10 min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	91
Figure V.17. Graphique des effets principaux et des interactions pour t=15 min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	93

Figure V.18. Graphique des effets principaux et des interactions pour $t= 20\text{min}$ concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	94
Figure V.19. Graphique des effets principaux et des interactions pour $t=30\text{min}$ concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	95
Figure V.20. Graphique des effets principaux et des interactions entre pour $t=35\text{min}$ concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	96
Figure V.21. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet du pH initial (Int= 0.15 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L).....	97
Figure V.22. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet de la distance inter-électrodes (Int=0.15A, [NaCl]=1 g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L, pH = 8).....	98
Figure V.23. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet de l'intensité du courant (Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 10 mg/L, pH = 8).....	98
Figure V.24. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour le pH de 10 du taux de décoloration (Int=0.15A, Dis=1 cm, [NaCl]=1g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L).....	99
Figure V.25. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour le pH de 10 du taux d'élimination de la turbidité (Int=0.15A, Dis=1 cm, [NaCl]=1g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L).....	100
Figure V.26. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour l'intensité de 0.15A du taux de décoloration (Dis=1cm, [NaCl]=1g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L, pH=8).....	100
Figure V.27. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour la distance inter-electrodes de 1cm du taux de décoloration (Int=0.25A, [NaCl]=1g/L, [colorant] ₀ =10 mg/L, pH=8).....	101

Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé

Figure VI.1. Évolution du pH au cours de l'électrocoagulation, pour différentes valeurs de pH en fonction du temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L).....	105
Figure VI.2. Élimination du colorant sous l'effet de sa concentration initiale (mg/L) en	

fonction du temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	106
Figure VI.3. Évolution de la concentration en aluminium dissous au cours du traitement par électrocoagulation (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	107
Figure VI.4. Évolution de la tension en fonction du temps pendant le traitement pour différentes intensités de courant (Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	108
Figure VI.5. Variation du rendement de décoloration en fonction du temps pour différentes surfaces immergées des électrodes (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	109
Figure VI.6. Variation du taux de décoloration par rapport aux différentes géométries du réacteur (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	110
Figure VI.7. Variation du taux d'élimination de la turbidité par rapport aux différentes géométries du réacteur (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	111
Figure VI.8. Evolution du taux de décoloration sous l'effet de type d'électrode (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	112
Figure VI.9. Effet de la géométrie de réacteur sur le taux de décoloration en fonction de temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	113
Figure VI.10. Effet de la géométrie de réacteur sur le taux de d'élimination de la turbidité en fonction de temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant] ₀ = 50mg/L, pH = 7,46).....	113
Figure VI.11. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et l'intensité (-1) ou moyenne pour le pH initial, à t = 30 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c)).....	120
Figure VI.12. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et l'intensité (-1) ou la moyenne pour le pH initial, à t = 45 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Int-Dis (c)).....	121
Figure VI.13. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et	

l'intensité (-1) ou la moyenne pour le pH initial, à t = 60 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c)).....	
Figure VI.14. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 30 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c)).....	122
Figure VI.15. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 45 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c)).....	124
Figure VI.16. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 60 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c)).....	125
Figure VI.17. Effets principaux et interactions des facteurs, pour (30 min (a), 45 min (b) et 60 min (c)) obtenus par plan factoriel complet.....	126
Figure VI.18. Courbe d'optimisation des paramètres d'électrocoagulation pour différents temps de traitement ((a) : 30 min, (b) : 45 min, (c) : 60 min).....	130
Figure VI.19. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : t = 30 min.....	131
Figure VI.20. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : t = 45 min.....	132
Figure VI.21. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : t = 60 min.....	133
Figure VI.22. Effluents textiles réels avant et après traitement d'électrocoagulation.....	134

Chapitre VII : Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation à l'aide d'électrodes recyclées et par procédé hybride électrocoagulation-microfiltration avec optimisation par le plan Box-Behnken

Figure VII.1. Effet du temps de réaction sur les efficacités de l'élimination (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58).....	140
Figure VII.2. Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'élimination (Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58, temps de réaction = 100min).....	141
Figure VII.3. Effet de la distance inter-électrode sur l'efficacité d'élimination. (Int = 0.3A ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58, temps de réaction = 100min).....	142

Figure VII.4. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité de l'élimination de la couleur (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min ; λ_{\max} = 533nm).....	143
Figure VII.5. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité de l'élimination de la couleur (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min ; λ_{\max} = 571nm).....	144
Figure VII.6. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité d'élimination de la turbidité (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min).....	145
Figure VII.7. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité d'élimination de la DCO (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min).....	145
Figure VII.8. Effet du PTM sur l'efficacité d'élimination (pH = 7.58; temps de réaction = 20min ; λ_{\max} = 533nm, λ_{\max} = 571nm).....	148
Figure VII.9. Efficacité d'élimination des effluents textiles utilisés après traitement par EC- MF (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min, PTM=1.2bar).....	149
Figure VII.10. Variation de concentration du colorant « poly noire » dans le rejet après le traitement par électrocoagulation et l'hybridation électrocoagulation-microfiltration.....	151
Figure VII.11. Variation de concentration du colorant « poly noire » dans le rejet après le traitement par électrocoagulation et l'hybridation électrocoagulation-microfiltration.....	151
Figure VII.12. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la couleur (λ_{\max} = 533nm).....	158
Figure VII.13. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la couleur (λ_{\max} = 571nm).....	158
Figure VII.14. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la turbidité.....	158
Figure VII.15. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la DCO.....	159
Figure VII.16. Optimisation du processus pour la couleur (λ_{\max} = 533nm et 571nm), la turbidité et l'élimination de la DCO.....	160

Liste des tableaux

Chapitre I : Colorants et problèmes environnementaux

Tableau I.1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....	5
Tableau I.2. Classification chimique et structure des colorants.....	6
Tableau I.3. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.....	8
Tableau I.4. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	11
Tableau I.5. Comparaison des technologies physiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	12
Tableau I.6. Comparaison des technologies chimiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	13
Tableau I.7. Comparaison des technologies biologiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	14

Chapitre II : Les Procédés d'Electrocoagulation-Electroflottation

Tableau II.1. Les paramètres influençant le procédé d'électroflottation.....	17
Tableau II.2. Différents modes de connexions électriques dans les procédés d'EC-EF.....	24
Tableau II.3. Les différents travaux concernant les traitements par EC.....	32

Chapitre III : Les plans d'expériences

Tableau III.1. Matrice pour 2 facteurs.....	44
Tableau III.2. Matrice pour 3 facteurs.....	44

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Tableau IV.1. Les surface de contact des électrodes utilisées.....	55
Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl	50
Tableau IV.3. Les caractéristiques des deux rejets textiles.....	61

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'Aluminium issu de canettes recyclées

Tableau V.1. Caractéristiques du problème.....	82
Tableau V.2. Les paramètres choisis.....	82
Tableau V.3. Modélisation du taux de décoloration.....	83
Tableau V.4. L'analyse de la variance pour le taux de décoloration à t = 35min.....	83
Tableau V.5. Modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	89
Tableau V.6. L'analyse de la variance pour le taux d'élimination de la turbidité à t =35min.....	90
Tableau V.7. Discussions des résultats obtenus pour t = 10min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	92
Tableau V.8. Discussions des résultats obtenus pour t = 15min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	93
Tableau V.9. Discussions des résultats obtenus pour t = 20min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	94
Tableau V.10. Discussions des résultats obtenus pour t=30min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	95
Tableau V.11. Discussions des résultats obtenus pour t = 35min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité.....	96
Tableau V.12. Etude du coût de l'EC.....	103

Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé

Tableau VI.1. Facteurs et domaine d'étude du plan centre composite.....	115
Tableau VI.2. Résultats des essais de la matrice d'expériences pour la réponses étudiées (plan composite centré à 3 facteurs).....	116
Tableau VI.3. Analyse de la variance des réponses étudier.....	118
Tableau VI.4. Composition élémentaire du métal des électrodes produites par XRF (X-ray fluorescence) avant traitement par électrocoagulation.....	135
Tableau VI.5. Composition élémentaire du métal des électrodes produites par XRF (X-ray fluorescence) après traitement par électrocoagulation.....	136

Tableau VI.6. Consommation d'énergie et coût de traitement par procédé EC.....	137
--	-----

Chapitre VII : Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation à l'aide d'électrodes recyclées et par procédé hybride électrocoagulation-microfiltration avec optimisation par le plan Box-Behnken

Tableau VII.1. Caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par électrocoagulation.....	146
Tableau VII.2. Caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par EC-MF.....	150
Tableau VII.3. Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken.....	152
Tableau VII.4. Matrice du plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales.....	153
Tableau VII.5. Tableau ANOVA.....	156
Tableau VII.6. Analyse XRF des électrodes avant traitement par EC.....	161
Tableau VII.7. Analyse XRF de l'électrode après traitement par EC.....	162

Nomenclature

- A : Absorbance (sans unité) ;
- ANOVA : Analyse of variance ;
- C : La concentration du soluté (mol/L) ;
- C_0 : Coût opérationnel ;
- CC : Coagulation chimique ;
- C_p : Concentration du perméat (filtrat) [g. L⁻¹] ;
- C_R : Concentration du concentrât [g. L⁻¹] ;
- DBO₅ : Demande biochimique en oxygène (mg/L) ;
- DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg O₂/l) ;
- Δt : Pas de la variation de la variable réelle ;
- ε : Coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;
- EC : Electrocoagulation ;
- EF : Electroflottation ;
- F : Constante de Faraday (96487 C/mol) ;
- ϕ : Rendement faradique ;
- I : Intensité du courant imposé (A) ;
- J : Flux de perméat [L. h⁻¹. M⁻²] ;
- L : Epaisseur de la cellule optique (cm) ;
- L_p : Perméabilité hydraulique de la membrane [L. h¹. M⁻².bar⁻¹] ;
- m : Masse du métal dissous ou du gaz formé (g) ;
- M : Poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹) ;
- μ : Viscosité dynamique de la solution [pa. s] ;
- MES : Matières en suspension ;
- MF : Microfiltration ;
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée ;
- UTN : Unité de turbidité néphélométrique ;
- pH : Potentiel d'hydrogène ;
- PTM : Pression Transmembranaire [bar] ;
- Q_p : Le débit de perméat ;
- R^2 : Coefficient de détermination ;
- RSM : La méthodologie de surface de réponse (Response surface methodology) ;
- RT : Taux de rétention de la membrane (%) ;

S : Surface de la membrane [m²] ;

t : Durée d'électrolyse (s) ;

T : Variable codée ;

U : La tension appliquée (V) ;

Introduction générale

Différentes industries, telles que le textile, le cuir, l'impression, les plastiques et les cosmétiques, utilisent des produits chimiques de couleur, qu'ils soient naturels ou synthétiques, pour teinter leurs produits finaux [1]. La fabrication de textiles est une opération complexe qui implique de nombreuses étapes, telles que le lavage, le blanchiment, la teinture et l'impression. La pollution des eaux industrielles est préoccupante, tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif. La présence de colorants dans les déchets textiles représente une menace sérieuse pour l'environnement lorsqu'ils sont rejetés dans la biosphère sans prétraitement. Ces déchets industriels ont des conséquences néfastes sur l'environnement, la flore et la faune aquatiques, ainsi que sur les populations humaines et animales qui consomment de l'eau non traitée [2]. Le traitement est donc essentiel pour éliminer ces substances polluantes.

Des chercheurs du monde entier ont proposé diverses méthodes pour le traitement des eaux usées provenant de l'industrie textile, parmi lesquelles figurent l'adsorption [3], la coagulation [4], la microfiltration et l'électrocoagulation. L'électrocoagulation (EC) est une technique électrochimique dans laquelle des anodes sacrificielles (électrodes en fer ou en aluminium) se dissolvent progressivement dans l'eau à traiter, servant ainsi de précurseurs de coagulants [5]. Le fer ou l'aluminium libéré génère des floccs d'hydroxydes métalliques, qui peuvent éliminer les polluants par complexation en surface ou attraction électrostatique [6]. Nous avons choisi d'utiliser l'électrocoagulation en tant que première étape de notre séquence de traitement, dans le but de supprimer les impuretés de poids moléculaire élevé, notamment les molécules de colorant non oxydées. Bien que l'électrocoagulation soit une option rentable par rapport aux méthodes chimiques de traitement de l'eau, le principal défi entravant son développement réside dans le manque d'études chimico-techniques pour son application, allant de la conception des dispositifs aux modèles de procédés de cette technologie. Dans de telles situations, la recherche scientifique dans ce domaine devrait apporter des éclaircissements sur les phénomènes complexes qui animent les réacteurs chimiques et les sites d'électrocoagulation [7].

Par ailleurs, les procédés de séparation par membrane sont des techniques de séparation qui reposent sur l'utilisation de membranes synthétiques, constituées d'une fine couche de matériau. L'épaisseur de la membrane peut varier de 100 nm à un peu plus de 1 cm. Ces membranes permettent de bloquer ou de sélectivement laisser passer certaines substances, qu'elles soient dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elles séparent. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât (ou concentrât), tandis que celle qui traverse la membrane est appelée perméat (ou filtrat). La séparation s'effectue sous l'effet d'une

force motrice de transfert, selon un mécanisme de séparation spécifique. Les propriétés des membranes dépendent de deux paramètres principaux : la perméabilité et la sélectivité [8].

L'objectif de notre recherche est d'appliquer le procédé d'électrocoagulation (EC) et de microfiltration (MF) pour éliminer les colorants textiles, tels que le poly noir (PN) et le rouge azucryl (RA), en utilisant des électrodes en aluminium recyclé. De plus, nous avons réalisé une combinaison de ces deux procédés pour traiter des rejets réels. Cette étude comprend une modélisation basée sur des plans d'expériences pour les deux procédés, à savoir l'EC et l'EC-MF. Afin de contribuer à la résolution de ces problématiques, nous avons structuré notre travail en plusieurs chapitres :

Dans le chapitre I, nous présentons une introduction générale aux colorants textiles, en décrivant leurs caractéristiques et leurs impacts sur l'environnement.

Le chapitre II est consacré à la présentation des procédés d'électrocoagulation-électroflottation, en exposant leurs principes, avantages et inconvénients, ainsi qu'un rappel sur le principe de la coagulation et de la floculation.

Le chapitre III détaille les plans d'expériences que nous avons utilisés.

Le chapitre IV expose les montages expérimentaux, les techniques d'analyse et les différents équipements que nous avons employés pour réaliser nos expériences.

Le chapitre V regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que la modélisation basée sur le plan d'expériences (plan factoriel complet) pour l'élimination du colorant textile "rouge azucryl" dans une solution synthétique par électrocoagulation avec des électrodes recyclées (préparées à partir d'aluminium recyclé provenant de canettes). Les principaux paramètres suivis dans cette section sont le taux de décoloration, le taux d'abattement de la turbidité et l'évolution du pH initial de la solution en fonction du temps.

Le chapitre VI présente l'ensemble des résultats obtenus lors de l'application du procédé d'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium recyclé (issues de canettes) pour l'élimination d'un colorant "poly noir" (PN) ainsi que pour le traitement d'un effluent textile réel. Nous avons étudié l'impact des principaux paramètres de fonctionnement tels que le pH, la concentration, la dissolution des électrodes, la tension, la surface immergée, le type d'électrodes et la géométrie du réacteur sur l'efficacité de l'élimination de la couleur. Les objectifs principaux de notre travail sont l'optimisation de l'efficacité de ces traitements et l'étude des différents effets et interactions des variables en utilisant la méthodologie de surface

de réponse (RSM). Une modélisation basée sur le plan central composite (CCD) a été réalisée, en prenant en compte des paramètres tels que le pH (de 5 à 10), la distance entre les électrodes (de 2 à 6 cm) et l'intensité du courant (de 0.20 à 0.40 A).

Dans le chapitre VII, nous explorons le traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes en aluminium recyclé, préparées à partir du recyclage de vieilles plaques d'immatriculation de véhicules. Nous étudions le procédé d'EC sous différentes conditions, notamment le temps de réaction, les différentes intensités de courant, la distance entre les électrodes et le mode de connexion électrique. Notre objectif est d'optimiser le procédé EC en utilisant des électrodes en aluminium recyclé en tant que traitement, ainsi que comme prétraitement du procédé MF. Nous cherchons également à optimiser le procédé EC-MF en utilisant la méthodologie de surface de réponse de Box-Behnken. Pour conclure, notre travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats de cette étude.

I.1. Introduction

Les colorants sont des composés chimiques utilisés pour créer des teintures durables sur divers matériaux. Au XIX^e siècle, les teintures étaient principalement extraites de sources naturelles, telles que des plantes et des animaux. Par la suite, au XIX^e et au XX^e siècle, les chimistes ont développé des pigments synthétiques plus stables et économiques. De nos jours, l'industrie repose largement sur ces colorants synthétiques, employés dans l'impression, l'alimentation, les cosmétiques et la médecine, en particulier dans le secteur textile en raison de leur stabilité chimique, facilité de fabrication et variété de couleurs. Cependant, une fois rejetés dans l'environnement, ces colorants contribuent à la pollution. La production mondiale de colorants dépasse les 800 000 tonnes par an. En raison de leur composition variée, leur élimination nécessite généralement un traitement physique, chimique et biologique progressif pour éliminer les polluants. Des recherches ont montré que de nombreux colorants sont toxiques et mutagènes. Les réglementations environnementales de plus en plus strictes obligent les industriels à traiter leurs rejets avant de les déverser dans la nature. Les colorants rejetés par les industries textiles et les entreprises de nettoyage des vêtements sont souvent peu biodégradables et résistent aux méthodes traditionnelles de purification. En plus de leur impact environnemental, ils provoquent également des nuisances visuelles dans les eaux polluées, certains étant également mutagènes et cancérigènes.

I.2. Les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers [9]. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'onde [10,11]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certain groupe d'atomes appelés chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres

groupes d'atome chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [12].

Tableau I.1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes [13].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes (NH₂)
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NHR)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NR ₂)
Cabonyl (=C=O)	Amine tertiaire
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

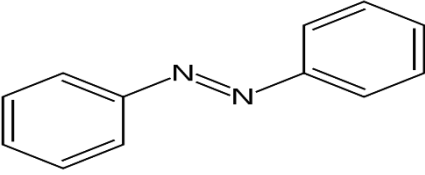
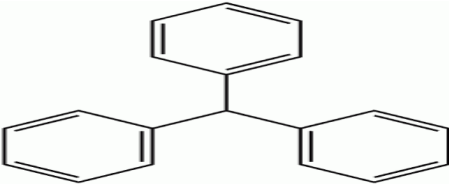
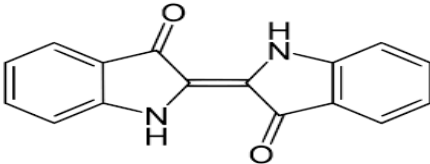
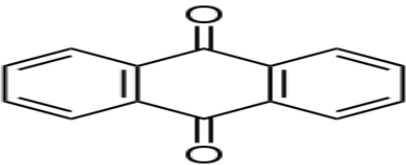
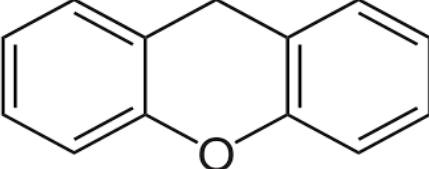
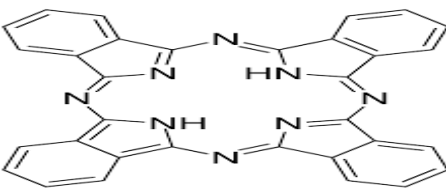
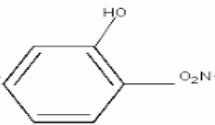
I.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales).

I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [14].

Tableau I.2. Classification chimique et structure des colorants

Classification chimique	Groupement caractéristique	Description
Les colorants azoïques		Ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo
Les colorants triphénylméthanés		Comme le vert malachite
Les colorants indigoïdes		Ils sont dérivés de l'indigo.
Les colorants anthraquinoniques		Ils sont dérivés de l'anthraquinone
Les colorants xanthènes		
Les colorants phtalocyanines		
Les colorants nitrés et nitrosés		

I.3.2. Classification tinctoriale

Si le fabricant de colorants s'intéresse à la classification chimique, le teinturier préfère la classification selon les domaines d'application, des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité avec les différentes fibres et le type de liaison qui est de force différente selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [15] :

- Les colorants acides ou anioniques ;
- Les colorants basiques ou cationiques ;
- Les colorants développés ou azoïques insolubles ;
- Les colorants de cuve ;
- Les colorants réactifs ;
- Les colorants directs ;
- Les colorants à mordants ;
- Les colorants dispersés.

I.4. Utilisation des colorants

Les colorants sont également utilisés dans divers domaines, à savoir : la coloration du papier, du cuir, des plastiques, des vernis, des peintures, des encres, des cosmétiques, de l'alimentation et de la pharmacie, ainsi que la photographie (sensibilisateurs) et la biologie (préparations de microscope pour la coloration), et comme indicateurs de couleur et de pH. Pour voir l'importance des colorants, il suffit de regarder tous les produits qui sont fabriqués dans les différents domaines d'application suivants [16] :

- Textiles 60%
- Papiers 10%
- Matières plastiques et élastomères 10%
- Cuire et fourrures 3%
- Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

1.5. La coloration textile

1.5.1. Définition de la teinture

La teinture est un processus qui implique une interaction entre le colorant et la fibre, et le résultat dépend de cette combinaison. Il existe deux méthodes de coloration [17] :

- Procédé direct : les fibres sont plongées dans le bain de teinture.
- Le processus indirect : la fibre est traitée ou d'autres types de composés sont ajoutés avant que la fibre et le colorant ne soient mis en contact.

1.5.2. Les fibres textiles

Elles sont classées en trois catégories principales [18] :

- Fibres naturelles d'origine végétale (coton, lin, chanvre).
- Fibres artificielles obtenues par transformation de matières premières naturelles (viscose).
- Fibres synthétiques obtenues par synthèse chimique, majoritairement à partir de dérivés pétroliers (nylon, polyamide, polyester...).

Tableau I.3. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [19]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

D'après le tableau (I.3), nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100 %. Les colorants qui ont un taux de fixation élevé sont les colorants dispersés (80 – 92 %) et basiques (97-98%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile [19].

1.6. Caractéristiques des effluents industriels textiles

La grande variété des industries textiles pour les fibres à traiter (naturelles, artificielles...), les procédés de teinture (en bourre, en fil, en pièces, ...) et les produits utilisés (en particulier les colorants) affecte le type et la quantité de contamination libérée.

- L'activité mécanique génère très peu de pollution, sauf pour les ateliers de peignage et de lavage de la laine, parfois des pesticides sont utilisés pour préserver les fibres naturelles et celles-ci sont transportées dans les déversements d'eau provenant des opérations de lavage et de récupération [20].

Les activités mécaniques ont très peu d'impact sur l'environnement, à l'exception de la contamination des ateliers de peignage et de lavage de la laine. Les pesticides sont parfois utilisés pour préserver les fibres naturelles et pénétrer dans les rejets d'eaux usées lors des processus de lavage et de traitement. L'ennoblissement textile est généralement très nocif pour l'environnement, il peut se caractériser par les produits suivants [20] :

- La finition textile est généralement très polluante, elle peut se caractériser par les produits suivants [21] :
- **AOX** : Tous les produits plus ou moins halogénés sont considérés comme dangereux. Ils peuvent fournir des composés appartenant à la classe AOX. On parle d'halogènes adsorbables du type trihalométhane. Ces AOX proviennent des auxiliaires de teinture, de certains colorants, des décolorants, notamment des décolorants (ou hypochlorite (ClO^-) et l'esprit renforce le titre du chlorite (ClO_2^-).
- **Urée** : pour dissoudre de grandes quantités de colorants (pour teinture par foulardage ou les pâtes d'impression), le finisseur peut utiliser des produits hydrotropes tels que l'urée et moins fréquemment la thiourée. Introduits dans l'eau, ces produits, tels que les nitrates et les phosphates, favorisent la croissance des algues. Ces algues consomment beaucoup d'oxygène, qu'elles extraient de l'eau, au détriment d'espèces animales qui s'étouffent.
- **Réducteurs** : Ceux retenus dans les cours d'eau Les agents réducteurs utilisés dans les cuves et les peintures au soufre consomment l'oxygène de l'environnement.
- **Électrolytes** : une salinité excessive de l'eau peut affecter la vie aquatique. Pour mesurer la teneur en électrolyte, la conductivité de l'eau est mesurée.
- **Colorants** : la couleur des déchets textiles est due aux colorants utilisés. Cette forte coloration de l'eau contribue également au phénomène d'eutrophisation.

1.7. Impact des rejets textiles

L'industrie textile est l'une des industries importantes qui génère une grande quantité d'effluents industriels. La couleur est l'attraction principale de tout tissu. La production et l'utilisation de colorants synthétiques pour teindre les tissus sont donc devenues une énorme industrie. Les colorants synthétiques ont fourni une large gamme de nuances brillantes et résistantes aux couleurs. Cependant, sa nature toxique est une grande préoccupation pour écologistes. L'utilisation de colorants synthétiques nuit à toutes les formes de vie. La présence de soufre, de naphtol, de colorants de cuve, de nitrates, d'acide acétique, de savons, d'enzymes, de composés de chrome et de métaux lourds tels que le cuivre, l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure, le nickel et le cobalt et certains produits chimiques auxiliaires rendent les eaux usées textiles hautement toxiques. Ces matières organiques réagissent avec de nombreux désinfectants, notamment le chlore, pour former des sous-produits (SPD), souvent cancérigènes et donc indésirables. Lorsque ces eaux usées sont autorisées à s'écouler dans les champs, elles obstruent les pores du sol, entraînant une perte de productivité du sol [22].

➤ **Impact environnemental**

La production et l'utilisation de colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que la plupart des colorants et pigments synthétiques, qui produisent des sous-produits nocifs lorsque ces effluents sont rejetés directement dans le milieu naturel sans traitement toxique particulier. Composants. Leur rejet direct dans l'environnement constitue une menace majeure pour la faune et la flore ainsi que des perturbations importantes dans les mécanismes naturels différents de la flore (pouvoir autonettoyant des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques, etc.), et dans la faune la destruction d'une catégorie de poissons et de microorganismes...etc [23].

➤ **Impact sur la santé humaine**

L'exposition directe ou indirecte des êtres humains aux colorants peut conduire à certains dangers sur la santé humaine qui peuvent être résumés comme suit [24] :

- Etre mutagènes ; Genotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérigènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central.

1.8. Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte .L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique .

Tableau I.4. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [25].

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg O ₂ /l	250	300
Matière décantable	ml/l	0.4	0.5
Matière non dissoute	mg/l	30	40
oxydabilité	mg O ₂ /l	100	120
permanganate	mg/l	20	25

1.9. Traitement des rejets colorés

Le traitement des rejets textiles, compte tenu leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par des étapes successives. La première étape consiste à l'élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessilage, déshuilage...) et / ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide [26].

Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent généralement trois types :

1.9.1. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption
- Filtration membranaire

Tableau I.5. Comparaison des technologies physiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [27].

Type de Traitement	Méthode	Exemple	Avantages	Inconvénients
Physique	Coagulation - Flocculation	Le sulfate d'aluminium Le sulfate ferrique Le sulfate ferreux	- Equipement simple - Décoloration relativement rapide ; - Réduction significative de la DCO.	- Formation de boues - Adjonction de produits chimiques nécessaire - Coagulants non réutilisables - Fonctionnement onéreux. - Réduction spécifique de la couleur.
	Adsorption	Charbon actif. Silice.	- Réduction efficace de la couleur . - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	- Investissement et coûts de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération des adsorbants onéreuse. - Formation de boue.
	Filtration membranaire	Osmose inverse Microfiltration Nanofiltration Ultrafiltration	- Utilisation simple et rapide. - Pas d'addition de produits chimiques. - Faible consommation énergétique. - Réduction de la couleur ; - Grands volumes traités.	- Investissement important sélectif ; - Encrassement de membrane

1.9.2. Chimique

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations, que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue [28]:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl)
- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)
- Résine échangeuse d'ions.

Tableau I.6. Comparaison des technologies chimiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [29].

Type de traitement	Méthode	Exemple	Avantages	Inconvénients
Chimique	Oxydation chimique	Ozone	- Traitement de gros volumes. - Diminution nette de la coloration.	- Investissement et coûts de fonctionnement très élevés. - Efficacité limitée pour certains colorants. - Formation de sous produits de chloration (trihalométhanés cancérigènes).
		Chloration		
	Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	Décoloration efficace des colorants azoïques.	Formation d'amines aromatiques ; Dégradation incomplète.

1.9.3. Biologique

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Ils comportent des traitements aérobies et anaérobies permettant de dégrader

partiellement ou totalement les matières organiques avant leurs rejets dans les milieux naturels [30].

Tableau I.7. Comparaison des technologies biologiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [31].

Type de traitement	Exemple	Avantages	Inconvénients
Biologique	Aérobie	- Approprié aux colorants insolubles ;	- Spécifique à certains colorants ;
	anaérobie	- Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction ; - Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site.	- Décoloration variable ; - Grandes quantités de boue générées ; - Produits de dégradation inconnus ; - Besoins énergétiques importants ; - Beaucoup de produits toxiques non dégradés ; - Nécessite des grands réservoirs d'aération.

II.1. Introduction

Les technologies électrochimiques sont connues depuis longtemps, en particulier l'électroflottation et électrocoagulation, qui ont été employées par plusieurs chercheurs dans différents domaines de traitement des effluents liquides.

L'électroflottation constitue la version électrochimique de la flottation traditionnelle ; et a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé.

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation classique. Récemment, cette dernière est devenue une méthode électrochimique très importante à travers plusieurs succès qui ont été acquis dans le traitement des polluants solubles ou colloïdaux.

II.2. L'électroflottation (EF)

L'EF est une technique de séparation solide-liquide, basée sur la production de bulles de gaz générées par l'électrolyse de l'eau. Pendant leur mouvement ascensionnel, les bulles formées au niveau de la cathode (bulles de H₂) et de l'anode (bulles d'O₂), entraînent aussi bien les floccs que les fines particules de pollution, en suspension dans l'eau, vers le haut du réacteur. Cette montée des floccs à la surface de l'eau forme une écume contenant de 9 à 12% de solides, faciles à séparer de l'eau [32].

En général, l'EF possède deux principaux avantages la différenciant des autres techniques de séparation par flottation avec l'air comprimé : les bulles de gaz très fines, uniformes et bien dispersées, d'un diamètre moyen de 20 µm, permettent l'augmentation de la surface de contact avec les particules en suspension ; le contrôle de densité de courant dans la cellule permet de varier la concentration des bulles afin d'augmenter la probabilité de collisions. En plus de ces deux avantages, elle est de coût de démarrage modéré, simple à installer, à commander et assure un taux élevé d'élimination de la DBO par oxydation des molécules organiques à l'anode.

Les réaction chimiques, produites à la surface des électrodes, pour générer les bulles de gaz, sont les suivantes [33] :

Réaction à l'anode

Oxydation :



Réaction à la cathode

Réduction :



Réaction totale :



II.2.1. Principe de l'électroflottation

L'électroflottation (EF) est une technique de séparation (solide/liquide) basée sur la suspension des particules par des bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par l'application d'un courant électrique à la solution. Les bulles de gaz se forment à la surface des électrodes, remontent à la surface du liquide en entraînant avec elles les particules en suspension [34].

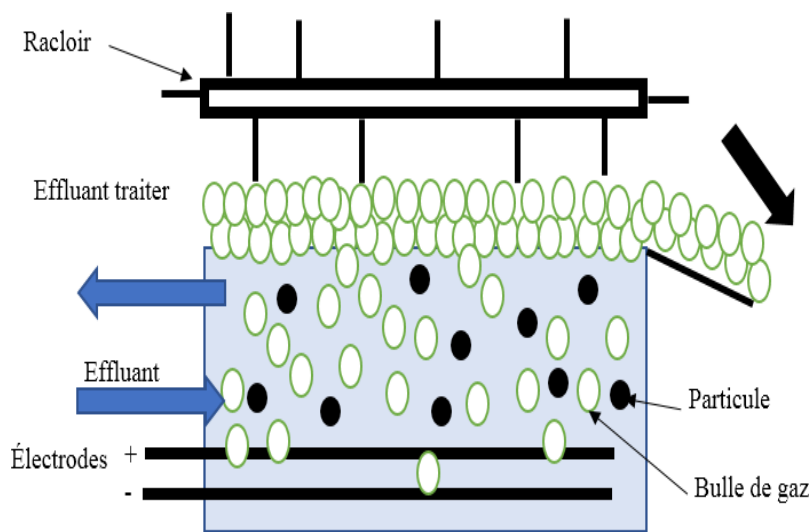


Figure II.1. Schéma de principe du procédé d'électroflottation [33].

II.2.2. Paramètres influençant les procédés d'électroflottation :

Plusieurs facteurs peuvent influencer la taille des bulles générées par l'Electrocoagulation-Electroflottation tel que la densité de courant, la température, le matériau, la position des électrodes, le mode de connexion des électrodes, le pH du milieu, la concentration initiale et la nature de l'effluent [35].

Tableau II.1. Les paramètres influençant le procédé d'électroflottation [36].

Les paramètres influençant le procédé d'électroflottation	
pH de la solution	Dans le cas de l'électroflottation avec des anodes solubles, le pH doit généralement se situer au minimum de solubilité des hydroxydes pour améliorer l'efficacité du procédé. Habituellement, le pH est ajusté à des valeurs voisines de 8 à 8,5. Pour une électroflottation avec des anodes inertes (insolubles), au contraire, un pH acide est préconisé (pH = 3 à 4), la formation de H ₂ étant favorisée dans cette gamme de pH.
La nature des électrodes	Dans le cas d'une électroflottation, l'anode et la cathode seront composées de matériaux inertes. Ainsi, elles pourront être constituées d'acier inoxydable, d'aluminium, oxyde de titane..., afin de favoriser la formation des microbulles. L'aluminium possède comme avantage par rapport au fer de ne pas colorer la solution traitée.
La densité du courant	Lorsque la densité de courant augmente, l'élimination devient très importante. Ceci est normal, car le nombre de bulles qui correspond à la quantité de gaz dégagée aux électrodes est proportionnel à la densité de courant. L'augmentation du nombre de bulles accroît la probabilité de rencontre entre les molécules et la surface libre d'air. La taille des bulles formées est directement dépendante de la densité du courant appliquée aux électrodes.
Salinité	Afin de diminuer la résistivité de l'effluent à traiter et ainsi diminuer la consommation énergétique pour une même production d'agent de coagulation, il peut être souhaitable d'ajouter un électrolyte type NaCl. La quantité de sel ajoutée varie selon les publications entre 5 et 30 g/l. Cependant, l'amélioration des résultats dépendant peu de la quantité ajoutée, un ajout de 5 g/l semble suffisant pour avoir un traitement de bonne qualité. A noter que cet ajout doit être plus important si on désire effectuer en plus une désinfection par formation d'hypochlorite in situ.
Temps de séjour	Au niveau de temps de séjour, l'électroflottation en elle-même peut être courte, le temps de contact doit être compris entre 5 et 40 minutes afin que la séparation soit effective, 5 minutes étant la valeur la plus souvent observée.

II.3. Électrocoagulation

II.3.1. Historique du procédé

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20^{ème} siècle. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse. Une demande de licence a été déposée par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures.

L'EC a été utilisée pendant toutes les années passées sans véritablement connaître un succès et sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée sur divers polluants. Elle est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr et As ; les métaux tels que Mn, Cu, Zn, Ni, Al, Fe, Sn, Mg, Se, Mo, Ca et Pt ; également des anions tels que CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , et Cl^- , les non métaux tels que le phosphore et des composés organiques, Hydrocarbures Totales de Pétrole (TPH), Toluène, Benzène et Xylène (TBX), Méthyl tert-butyl éther (MTBE), DBO, MES, Minéraux, colorants organiques, huiles et graisses de tous des effluents industriels variés [37].

II.3.2. Principe du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [38].

La figure suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

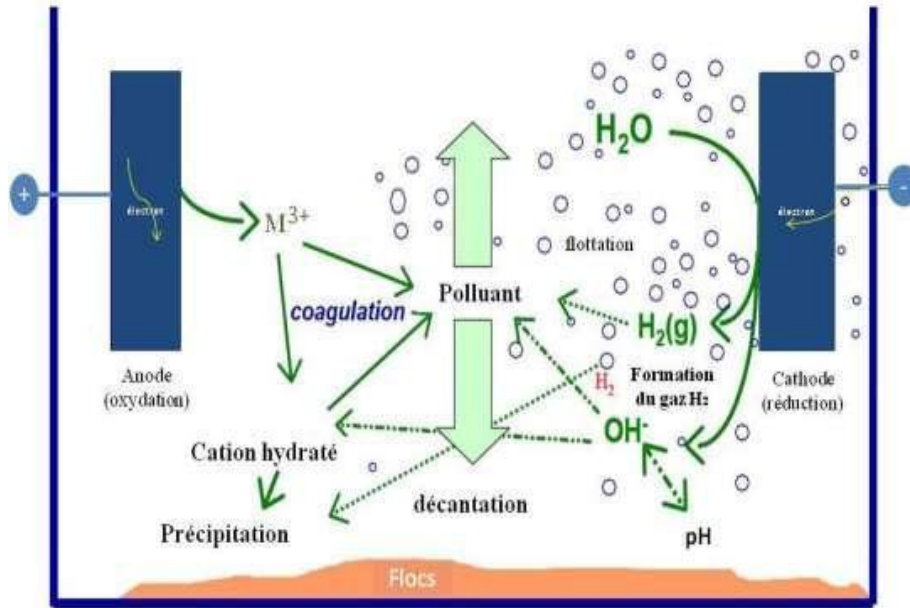


Figure II.2. Principe général du procédé d'électrocoagulation [38].

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement.

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes sont [39] :

- **A l'anode**

L'oxydation du métal :



L'oxydation de l'eau :



- **A la cathode**

La réduction de l'eau :



II.4. Mécanisme de formation des hydroxydes

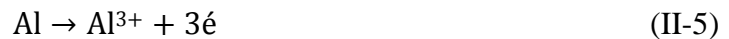
Les métaux les plus couramment utilisés en électrocoagulation sont l'aluminium et le fer, puisqu'ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Afin de maîtriser le procédé d'électrocoagulation, il est nécessaire de mieux connaître le comportement et les

caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux.

II.4.1. L'aluminium

La dissolution électrolytique des anodes d'aluminium produit des espèces cationiques comme Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ à un pH relativement bas. Lorsque le pH augmente, ces espèces sont transformées en AlOH_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, etc., ou encore former d'autre composés polymériques plus complexes. Les réactions chimiques rencontrées lors de production d'hydroxydes sont les suivantes [40].

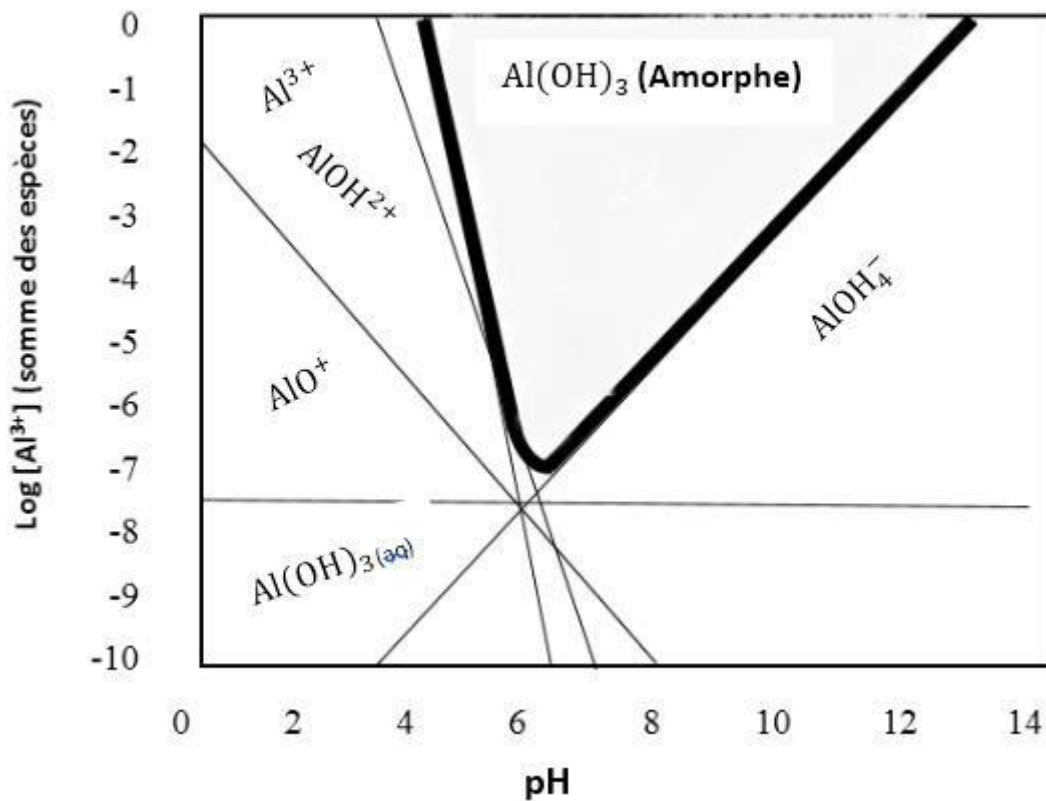
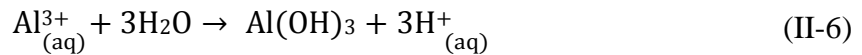
Réaction anodique :



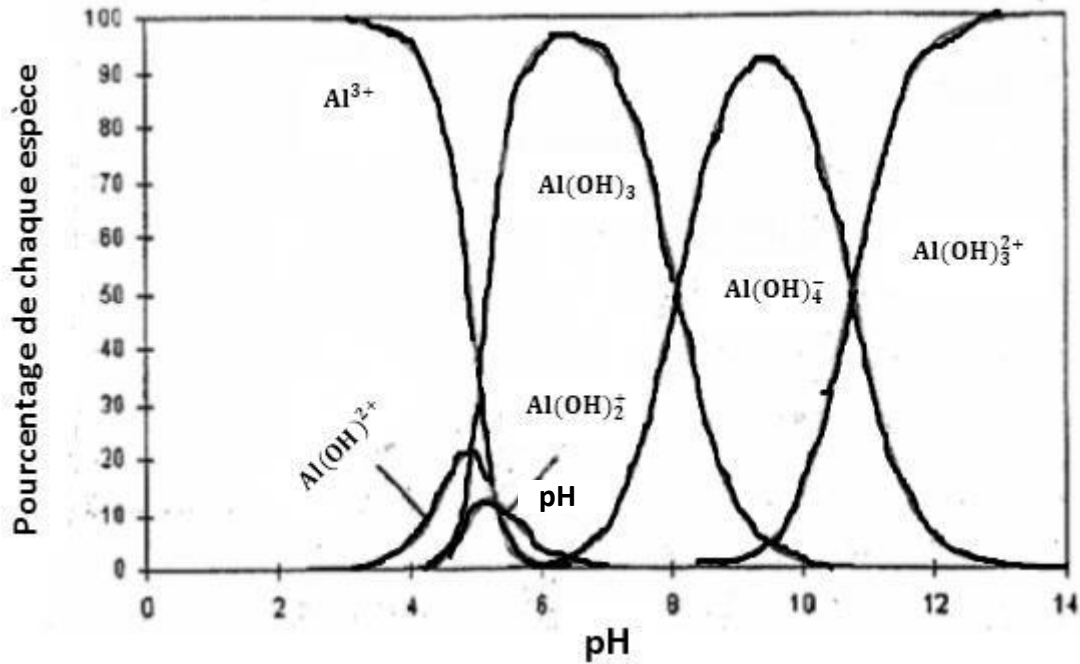
Réaction cathodique :



Réaction au sein de la solution :



(a)



(b)

Figure II.3. (a) et (b) diagrammes de prédominance des espèces d'Al et effet du pH [N10]

D'après la figure (1-2), on peut remarquer que [41] :

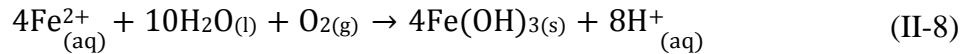
- Pour un $pH < 3$, l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($pH > 6$).
- La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un $pH = 5$.
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ avec un maximum de 95% vers $pH = 6.5$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les OH^- en solution, permet la formation de composés tel que les cations $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)^{2+}$.
- L'ion $Al(OH)_4^-$ commence à se former vers un $pH = 6$ et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et de $Al(OH)_5^{2-}$. En milieu alcalin ($pH > 11$), on trouve deux complexes anioniques $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $pH > 12$.

II.4.2 Le fer

Le fer, après oxydation dans un système électrolytique, produit de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_n$ avec $n=2$ ou 3 ; ainsi deux mécanismes ont été proposés [42] :

Mécanisme 1 :

- À l'anode :



- À la cathode

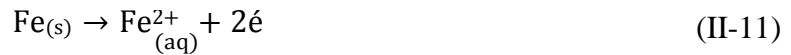


- La réaction globale :



Mécanisme 2 :

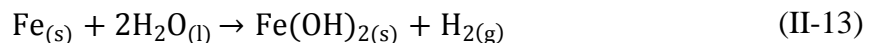
- À l'anode :



- À la cathode :



- La réaction globale :



Durant l'électrocoagulation avec le fer, différentes espèces peuvent se former, telles que : FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_4^{2+}$ qui se transforment finalement en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [43].

A l'instar des électrodes d'aluminium, il y a également formation d'ions OH^- et dégagement de H_2 à la cathode dans les deux cas (mécanismes 1 et 2). Dans le cas de l'utilisation des

électrodes de fer, les hydroxydes forment une suspension gélatineuse verte foncée qui retire les polluants de l'eau par complexation ou par attraction électrostatique [44]. Contrairement aux électrodes d'aluminium, les électrodes de fer ne sont que peu utilisées dans le traitement des eaux potables. On les retrouve surtout dans les usines de traitement des eaux usées. Les hydrates de fer sont efficaces pour la coagulation pour des pH supérieurs à 5,5. Les ions métalliques libérés anodiquement dans l'effluent réagissent selon deux mécanismes distincts lors de leur contact avec les polluants. En premier lieu, ils réagissent directement avec ceux-ci pour former des précipités insolubles qui seront récupérables par sédimentation. En deuxième lieu, ils réagissent avec les ions OH^- qui sont produits à la cathode lors de la décomposition de l'eau (production simultanée de H_2), pour former des hydroxydes insolubles. Ces hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$) peuvent par la suite adsorber des polluants à leur surface (floculation) et les entraîner par flottation ou par sédimentation, selon leurs propriétés de surface [45].

II.5. Les différents modes de connexions électriques

Afin d'améliorer les performances de l'EC à deux électrodes, il est nécessaire d'utiliser d'autres modes de connexions (monopolaires ou bipolaires) à plusieurs électrodes pour avoir une grande surface active. Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse [46]. Le tableau II.2 englobe les différents modes de connexions électriques.

Tableau II.2. Différents modes de connexions électriques dans les procédés d'EC-EF

Les modes de connexions électriques	
<p>Connexion monopolaire en parallèle (MP-P)</p>	<p>Source du courant continu</p> <p>Anode en parallèle</p> <p>Cathodes en parallèle</p> <p>Cellule d'électrocoagulation</p> <p>Barreau magnétique</p> <p>Eau usée à traiter</p>
<p>Connexion monopolaire en série (MP-S)</p>	<p>Source du courant continu</p> <p>Anode monopolaire</p> <p>Anode sacrificielle</p> <p>Cathode monopolaire</p> <p>Anodes sacrificielles</p> <p>Cellule d'électrocoagulation</p> <p>Barreau magnétique</p> <p>Eau usée à traiter</p>
<p>Connexion bipolaire (BP)</p>	<p>Source du courant continu</p> <p>Anode monopolaire</p> <p>Anodes sacrificielles</p> <p>Cathode monopolaire</p> <p>Barreau magnétique</p> <p>Cellule d'électrocoagulation</p> <p>Eau usée à traiter</p>

II.6. Théorie de l'électrolyse

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrolytique qui décompose l'eau en dioxygène et dihydrogène gazeux à l'aide d'un courant électrique. La cellule électrolytique est constituée de deux électrodes - habituellement en métal inerte (dans la zone de potentiel et de pH considérée) comme le platine-immérgées dans un électrolyte (ici l'eau elle-même) et connectées aux pôles opposés de la source de courant continu [47].

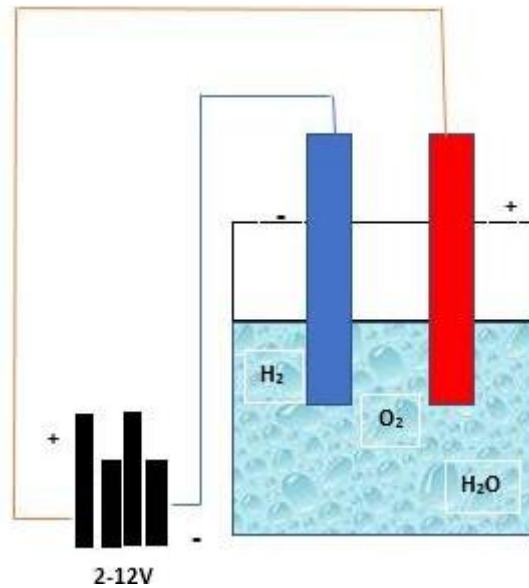


Figure II.4. Schéma fonctionnel de l'électrolyse [47].

II.6.1. Principales lois de l'électrolyse

➤ Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'EC sont :

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

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute m et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I , en utilisant la loi de Faraday [48] :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (\text{II-14})$$

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

I : intensité du courant imposé (A)

t : durée d'électrolyse (s)

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

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

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

➤ **Rendement faradique (ϕ)**

Le rendement faradique dans le cas de l'électrolyse de l'eau est défini comme [49] :

$$\phi = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{Réel}}}{V(\text{H}_2)_{\text{Théorique}}} \quad (\text{II-15})$$

Le volume $V(\text{H}_2)$ théorique étant directement lié à l'énergie chimique théorique produite à partir d'énergie électrique.

II.7. Rappels sur le procédé de coagulation-floculation

La coagulation est définie comme étant l'étape de déstabilisation des substances colloïdales de nature minérale et organique. Elle est réalisée en deux étapes, en premier la neutralisation des charges électrostatiques à la surface des particules de polluant par adsorption des ions. Cette étape est importante du fait qu'elle diminue le potentiel zêta des particules. Dans un deuxième temps, les hydroxydes métalliques s'adsorbent à leur tour à la surface des particules. Les colloïdes s'agglomèrent en micro-flocs et la taille des particules augmente. La coagulation floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation, ou flottation. C'est donc un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Il est donc impossible que certaines particules, notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée, décantent naturellement de par leurs charges de surface et leur très faible taille. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faut assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués

par la théorie de la double couche. Elle permet aussi d'expliquer comment les colloïdes sont traités par coagulation [50].

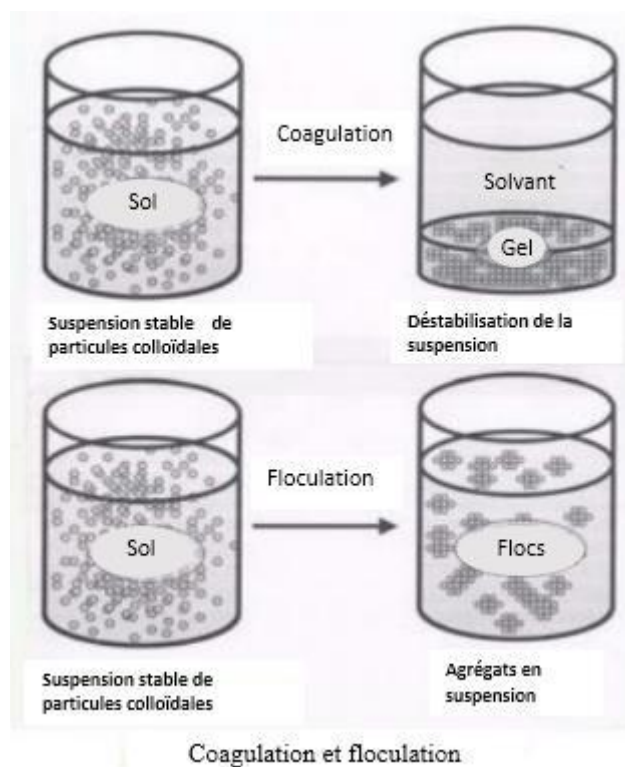


Figure II.5. Phénomène de coagulation-floculation chimique [51]

II.7.1. Théorie de la double couche

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont généralement chargés négativement (imperfections - du réseau cristallin, ionisation des groupements chimiques périphériques, ...). Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs, présents dans l'eau brute ou ajoutés, viennent former une couche autour du colloïde. Diverses théories ont été avancées Figure (II.6) [52].

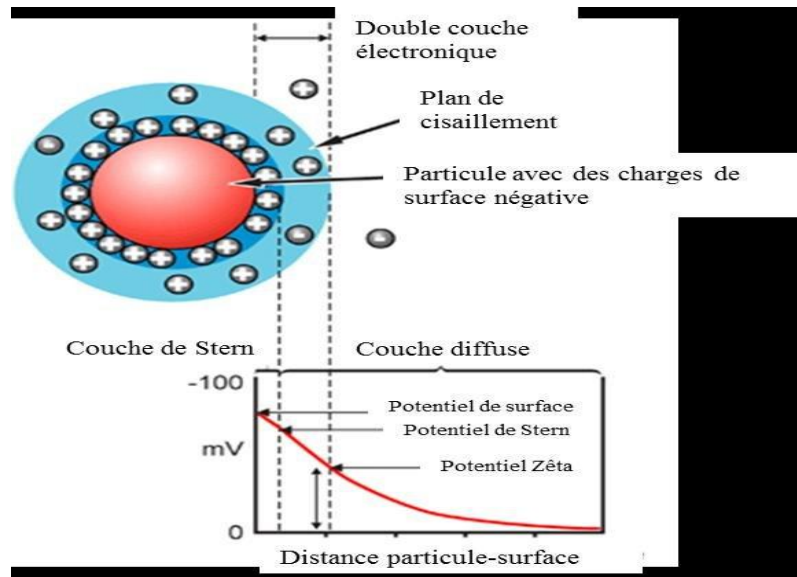


Figure II.6. La théorie de la double couche

Diverses théories ont été avancées pour expliquer ces phénomènes :

- Théorie de HELMHOLTZ : Une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche adhérente ou fixé).
- Théorie de GOUM-CHAPMAN. La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à plus grande distance (couche diffuse).
- Théorie de STERN qui rassemble les deux précédentes et considère la formation d'une double couche. La première couche est adhérente au colloïde, le potentiel y décroît rapidement. La seconde couche est plus diffuse, avec une diminution plus lente du potentiel [53].

II.7.2. Potentiel Zêta

Le potentiel Zêta est responsable du comportement électrocinétique de la particule Colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule-double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel Zêta et la stabilité diminuent. Le potentiel qui existe entre la surface délimitant l'entité mobile et la surface extérieure de la couche diffuse, s'appelle potentiel Zêta [53].

Le potentiel Zêta est défini par l'équation :

$$\eta = \frac{4\pi \cdot \mu \cdot U}{D} \quad (\text{II-16})$$

μ : viscosité dynamique du liquide ($\text{Kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$) ;

U : mobilité de la particule (m/s) ;

D : constante diélectrique du milieu.

Pour une particule hydrophobe, ce potentiel est de l'ordre de 50 à 100 mv.

Le potentiel électrostatique est influencé par la force ionique I de l'eau.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2 \quad (\text{II-17})$$

I : Force ionique (mole/L) ;

C_i : Concentration de l'ion i (mol/L) ;

Z_i : Valence de l'ion i.

Une augmentation de la force ionique comprime la couche diffuse vers la particule ce qui réduit le potentiel Zêta des particules hydrophobes. Pour les particules hydrophiles il faut plutôt agir sur la couche d'eau liée lorsqu'on veut favoriser leur agglomération [54].

II.7.3. Facteurs influençant la coagulation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelations, comme le pH, les sels dissous, la température de l'eau, le coagulant utilisé, les conditions de mélange, la turbidité, la couleur, grosseurs et concentration des particules colloïdales, et l'hydratation. Ces interrelations complexes interdisent actuellement toute approche théorique permettant de prédire quelle sont les concentrations optimales de coagulants [55].

II.7.3.1. Influence du pH

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité [56].

II.7.3.2. Influence des sels dissous :

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation [57] :

- a) modification de la plage de pH optimale ;
- b) modification du temps requis pour la floculation ;
- c) modification de la quantité de coagulant requis ;

d) modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

II.7.3.3. Influence du coagulant :

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation. Ainsi, même si le sulfate d'aluminium est le coagulant le plus fréquemment utilisé, il peut être avantageux de le remplacer par du sulfate ferrique. Cette dernière procure en effet à plusieurs eaux une plage de pH optimale plus large que celle due au premier. De plus, pour un même pH élevé, le sulfate ferrique est moins soluble que sulfate d'aluminium [57].

II.7.3.4. Influence de la turbidité :

La turbidité des eaux de surface en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varié de 0,2 à 0,5 μ m. Il s'agit donc là de grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintient le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constatations générales suivantes [58] :

- **La température :**

Une baisse de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques.

- **L'agitation :**

Une agitation intense empêche l'agrégation des particules, tandis qu'une agitation prolongée, permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules.

II.8. Les principaux coagulants utilisés :

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont : le sulfate d'alumine, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, l'aluminate de sodium, $NaAlO_2$, le chlorure d'aluminium, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, le chlorure ferrique, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferrique, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, le sulfate ferreux, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate de cuivre, $CuSO_4$, et les polyélectrolytes [58].

II.9. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation

De nombreux auteurs ont comparé le procédé électrochimique d'électrocoagulation avec le procédé chimique classique de coagulation floculation nécessitant l'ajout de sels métalliques comme produits coagulants. Picard (2000) a listé l'ensemble des éléments de comparaison le plus souvent cités dans la littérature [59].

Les avantages de la technique d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique peuvent être résumés dans les points suivants :

- Pas d'addition de salinité ou pollution secondaire car pas d'ajouts de produits chimiques.

- Action des ions formés plus rapide que l'action du coagulant classique.
- Décantation plus rapide des floccs formés avec le fer et flottation facile avec l'aluminium.
- Elimination des colloïdes les plus difficilement éliminés par la coagulation floculation classique.
- Volume de boues obtenu plus faible, meilleure siccité.
- Décoloration des effluents de teinturerie.
- Amélioration de la biodégradabilité des effluents.
- Equipement simple, grande souplesse d'utilisation, automatisation aisée, faible maintenance.
- Temps de séjour plus faible d'où une compacité des installations.
- Destruction de la flore bactérienne par le champ magnétique d'où un effet bactéricide.

- **Inconvénients du procédé d'EC**

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium. Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité [60]. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

II.10. Exemples d'effluents traités par électrocoagulation

Un grand nombre de travaux fondamentaux ou plus appliqués ont été entrepris pour le traitement de nombreux effluents liquides. Le tableau II.3 en donne quelques exemples significatifs.

Tableau II.3. Les différents travaux concernant les traitements par EC

Effluents	Types de polluants	Electrodes Utilisées	Rendement	Références
Eaux synthétiques contenant du chrome	Métaux lourds (As, Cr)	Al/Fe	78 à 99.6 % d'abattement	[61]
Eaux usées de manufacture de cigarettes, plus eaux domestiques.	DBO, DCO, MES	Fer	56% d'abattement DCO, 84% DBO.	[62]
Eaux usées domestiques avec effluents industriels	Turbidité, DCO, DBO, bactéries	Al/Al	79 à 56 mg/l de DBO finale, 127 à 88mg/l de DCO finale	[63]
Effluents textiles	DCO, MES, COT, Turbidité	Fe et Al	98% abattement de turbidité, 77% DCO	[64]
Effluent synthétique de textile	DBO, DCO, MES, Chlorures TKN, Dureté, Sulfates	Al et Fe	99% d'abattement de MES, 62% de DCO, 47% de TKN.	[65]
Emulsions eau/huile	DCO, potentiel	Al	Même efficacité de CC et EC	[66]
Effluent d'agro-industries	DCO, azote, germes pathogènes, turbidité	Fe et Al	82 à 86% d'abattement de DCO.	[67]
Eaux usées phosphatées	Phosphate	Al et Fe	100% d'abattement de phosphate avec l'Al et l'abattement diminue avec	[68]

			la concentration de phosphate dans le cas du fer.	
Effluent textile	DCO	CC coagulant polymérique, EC Al et EC Fe.	Dans le cas de la coagulation chimique, une réduction maximale de La DCO de 81,3% avec 300 mg/L de coagulant en CC, abattement maximal de DCO de 92,3% à 0,25 (A/dm ²) avec une énergie consommée de 19,29 kWh/kg de DCO en EC avec des électrodes de fer, 80% d'abattement à 1 (A/dm ²) et une énergie consommée de 130kWh avec des électrodes d'aluminium.	[69]

II.11. Discussion sur les technologies hybrides (EC - procédés membranaire)

Le procédé d'électrocoagulation a prouvé son efficacité dans le traitement de l'eau potable des petites et moyennes villes et de l'eau des procédés industriels dans les usines où il n'est pas économique ou n'a pas besoin d'intégrer des stations d'épuration [70]. Est utilisé avec succès pour la décoloration de l'eau, la réduction de la turbidité, la dureté de l'eau et pour éliminer le fluorure, le phosphate, le mercure, le plomb, le chrome, le nickel, le cuivre, le cobalt, le bore, le cadmium, le fer, le césium et le strontium. Il est également utilisé avec succès pour traiter les effluents industriels de l'industrie textile, de l'industrie des pâtes et papiers, de l'industrie alimentaire, etc. [71]. Le pourcentage d'élimination des polluants par le procédé EC est supérieur à 85% dans la plupart des cas, il est donc prudent de dire que cette méthode est fiable en tant que technologie alternative pour le traitement des eaux usées. Cependant, en raison des volumes importants et de leur complexité, le traitement des eaux usées industrielles est une tâche complexe. L'EC seul n'élimine pas complètement la DCO, de sorte que l'eau ne

peut pas être réutilisée à des fins industrielles ou domestiques. Afin d'améliorer l'efficacité d'élimination des polluants, de raccourcir le temps d'électrolyse et de réduire le coût du procédé, le procédé d'EC est souvent combiné avec d'autres procédés tels que l'ozonation, l'adsorption, la filtration, les traitements biologiques et thermiques, le procédé Fenton, etc [72]. L'une des nouvelles technologies hybrides les plus prometteuses serait les procédés membranaires–l'électrocoagulation. Ces procédés associent des membranes de microfiltration (MF) et des membranes de nanofiltration (NF) à l'électrocoagulation et se distinguent des procédés d'oxydation avancés. Cette technologie n'utilise aucun produit chimique agressif et ne produit aucun sous-produit indésirable. D'autre part, l'encrassement des membranes est un inconvénient qui pourrait être surmonté si le procédé EC est utilisé comme prétraitement. Changmai et al ont utilisé le procédé EC- microfiltration pour traiter les effluents de l'industrie sidérurgique et ont obtenu une élimination à 100 % des métaux lourds (principalement Mn) [73]. Aouni et al ont indiqué que le traitement d'électrocoagulation suivi de procédés de nanofiltration étaient très efficaces et étaient capables d'élever la qualité de l'effluent des eaux usées textiles traitées [74]. Et dans l'étude « Électrocoagulation suivie d'ultrafiltration pour le traitement des eaux usées de transformation de la volaille » de (Sardari et al) L'électrocoagulation (EC) a été étudiée comme méthode de prétraitement. L'EC s'avère efficace pour éliminer les solides en suspension et les composés organiques qui encrassent la membrane pendant l'UF [75]. Il convient de noter que les technologies hybrides pourraient potentiellement remplacer les technologies de traitement traditionnelles, mais avec davantage d'efforts de recherche. Ces technologies doivent encore être optimisées et conçues pour être économiques et efficaces.

III.1. Introduction

Traditionnellement, les chercheurs effectuent des expériences en faisant varier les paramètres de manière séquentielle, ce qui donne des résultats mais requiert beaucoup de temps et un grand nombre d'expériences. Pour remédier à ce problème, une approche rigoureuse doit être adoptée dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences repose sur l'organisation judicieuse des essais, conduisant fréquemment à une analyse statistique relativement simple des résultats. Son objectif est d'organiser de manière économique et rationnelle une expérience impliquant plusieurs paramètres, garantissant ainsi la qualité des résultats tout en fournissant un maximum d'informations avec un minimum d'expériences à réaliser. Cependant, la méthodologie expérimentale classique implique de fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, nécessitant un nombre considérable d'essais. Pour résoudre cette problématique, notre objectif était de trouver un outil permettant d'obtenir un ensemble de paramètres pertinents pour les procédés utilisés dans cette étude tout en effectuant un nombre limité d'expériences sur un site précis, préalablement déterminé.

III.2. Historique des plans d'expériences

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expériences, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890 - 1962) [76]. Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919 à la " Rothamsted Experimental Station". On trouve dans les travaux de Fisher les notions de répétition, de constitution de blocs, d'expérience factorielle confusion, d'interactions ou d'effets principaux et d'interactions et d'expériences en parcelles divisées. Les idées de Fisher furent reprises par des spécialistes des sciences agronomiques [77]. En 1931, Fisher est rejoint à Rothamsted par Frank Yates (1902 - 1993). De leur collaboration, résultent entre autres de nouveaux développements en ce qui concerne les expériences factorielles, ainsi que les notions d'expériences en blocs aléatoires incomplets et d'expériences factorielles fractionnaires. A partir des années 1935-1940, les notions d'expérimentation, qui jusque-là avaient été conçues et appliquées essentiellement dans le secteur agronomique, interviennent également dans le secteur industriel. Des concepts nouveaux apparaissent alors, tels que les plans de Plackett et Burman, la notion des surfaces de réponses, l'application de cette notion au cas particulier des mélanges, les plans optimaux [78].

III.3. Présentation des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [79].

III.4. Principe des plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. 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_i (réponse), et des variables, X_i (facteurs). Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type [80] :

$$Y_i = f(X_i) \quad \text{(III-1)}$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [81]. Il existe de nombreux processus et dans différents domaines (chimique, biologique, informatique, mécanique, ...) qui dépendent d'un grand nombre de paramètres externes (on parle de facteurs X_i).

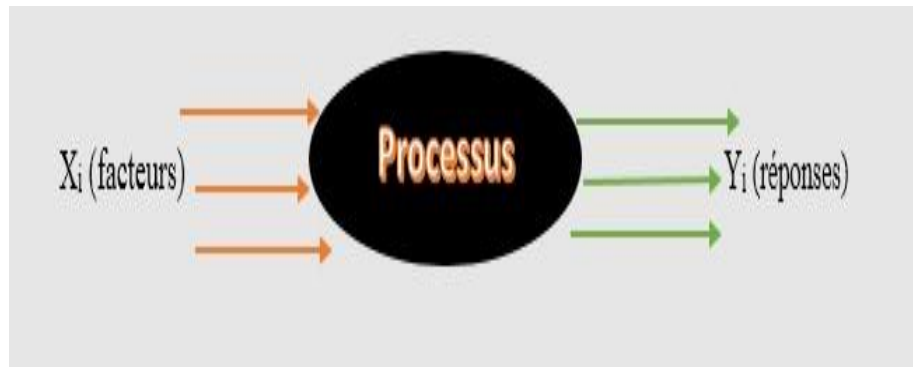


Figure III.1. Principe des plans d'expériences.

Lorsque l'on est intéressé de connaître la dépendance d'une variable de sortie Y_i (réponse) d'un tel processus, on se trouve confronté à plusieurs difficultés :

- Quels sont les facteurs les plus importants ?
- Existe-t-il des interactions entre les facteurs ?
- Existe-t-il une relation entre la variable de sortie et les facteurs ($Y=f(X_i)$) et le modèle ainsi obtenu est-il prédictif ?
- Comment minimiser le nombre de points de mesure du processus pour obtenir le maximum d'information ?

La méthode des plans d'expériences répond à ces questions, et peut ainsi être appliquée dans nombreux processus qui vont par exemple à l'évaluation de la qualité des processus industriels les plus complexes.

III.5. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience

Toute expérience doit être l'objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme d'un plan d'expérience ou protocole expérimental. La démarche méthodologique d'un plan d'expérience peut être décomposée en différentes étapes [82].

Les étapes sont :

➤ **Définition des objectifs et des réponses ;**

En tenant compte des objectifs à atteindre, il est d'abord nécessaire de faire la liste des réponses expérimentales qui peuvent être étudiées.

➤ **Choix des facteurs et du domaine expérimental ;**

C'est de loin l'étape la plus importante dans la conduite d'un plan d'expériences. Il faut Sélectionner les paramètres, choisir les modalités et les interactions à étudier.

Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse.

Identifier les interactions susceptibles d'être recherchées.

Dissocier les facteurs principaux des facteurs bruits.

Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs.

➤ **Proposition d'un modèle ;**

Le plan le plus adapté à la situation sera retenu.

Le plan doit présenter les propriétés suivantes :

Bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt.

Aboutir pour la valeur de la réponse étudiée à une estimation de qualité acceptable.

➤ **Estimation des coefficients du modèle ;**

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être estimée avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

➤ **Validation du modèle ;**

Deux possibilités existent ; soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et dans ce cas, les objectifs sont atteints, nous pouvons utiliser ce modèle pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine expérimental ; soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible, il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

➤ **Mise en œuvre et suivi ;**

Le calcul de la réponse est possible en tout point du domaine expérimental.

A partir du modèle calculé, nous pouvons prédire les résultats correspondant à la configuration optimale du produit ou du processus.

III.6. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences

III.6.1 Réponses, facteurs, niveaux

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure III.2). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [83].

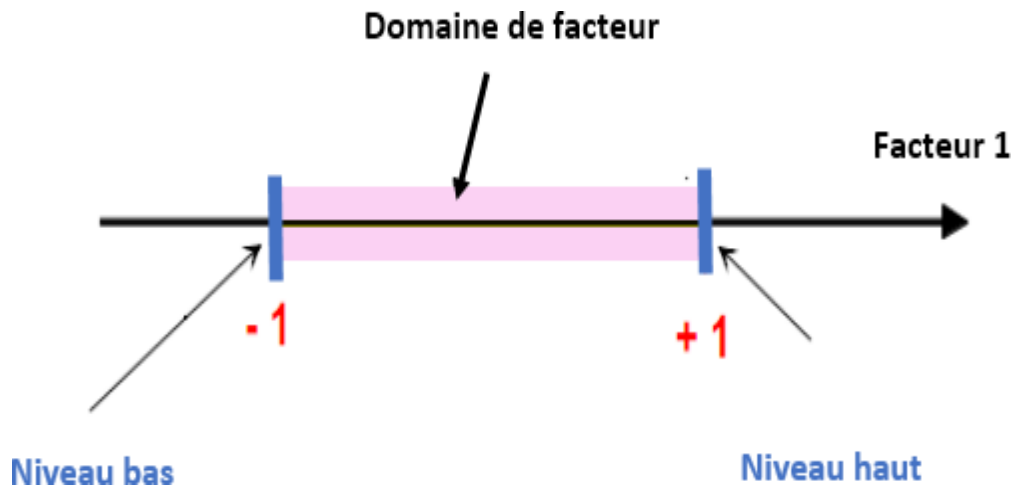


Figure III.2. Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.

Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [83].

Parmi les facteurs on distinguera :

- Facteurs quantitatifs

Facteurs dont la valeur est mesurable, souvent à variation continue par exemple la température, la pression, la concentration initiale.

- Facteurs qualitatifs :

Facteurs dont la valeur est non mesurable, comme la qualité, le type, la marque, le procédé ou d'autre caractéristique qu'on ne peut quantifier par exemple deux types de solvant.

III.6.2. L'effet d'un facteur

L'effet d'un facteur $[X_i]$ est la comparaison entre les valeurs prises par la réponse $[Y]$ lorsque ce dernier passe du niveau (-1) au niveau (+1). Il est caractérisé par une constante notée « A » qui sera [84] :

- Positive si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse (Figure III.3.a).
- Négative si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse (Figure III.3.b).
- Nulle si elle est sans influence sur le système (Figure III.3.c).

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse.

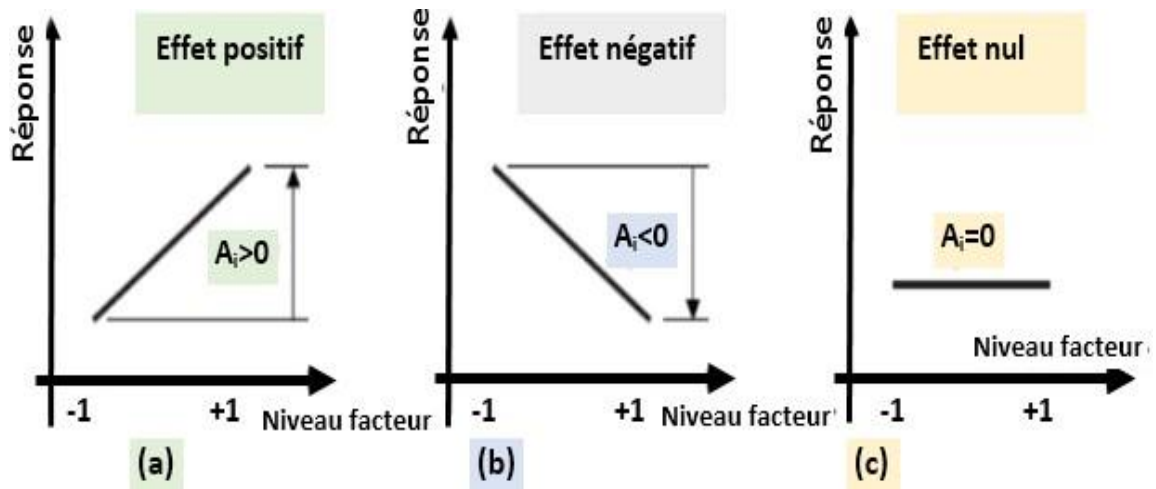


Figure III.3. Effet d'un facteur.

III.6.3. Notion des interactions

Lorsque plusieurs facteurs agissent sur la même « énergie » du système étudiée, alors ils sont susceptibles de provoquer des interactions [84].

Cas n°1 :

Les droites sont parallèles il n'y a pas d'interaction. L'effet de A est indépendant des niveaux de B.

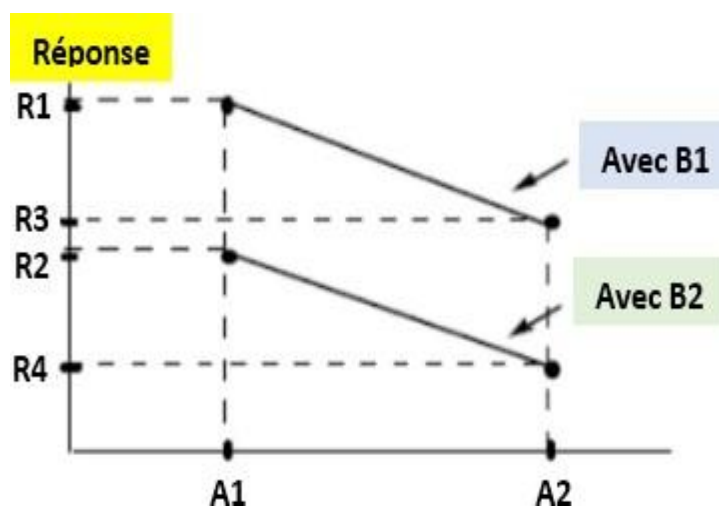


Figure III.4. Aucune interaction [A9]

Cas n°2 :

Les droites ne sont pas parallèles il y a interaction. L'effet de A n'est pas indépendant de niveaux de B.

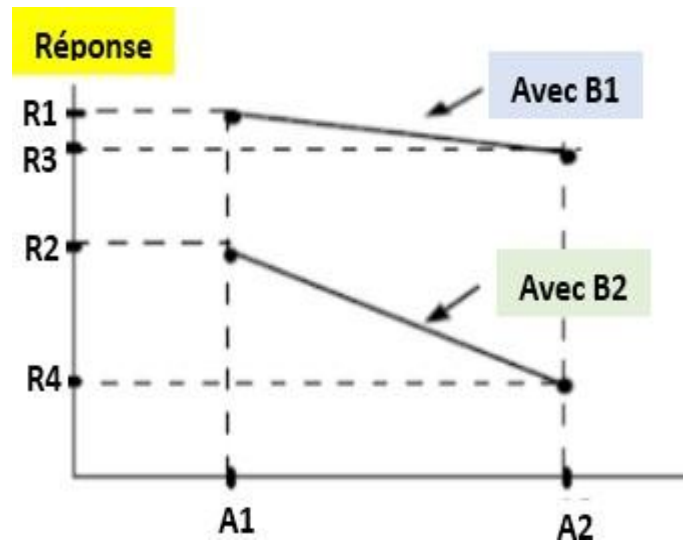


Figure III.5. Forte interaction

Cas n°3 :

Lorsque les droites se coupent, il y a une très forte interaction. L'effet de A s'inverse selon le niveau de B.

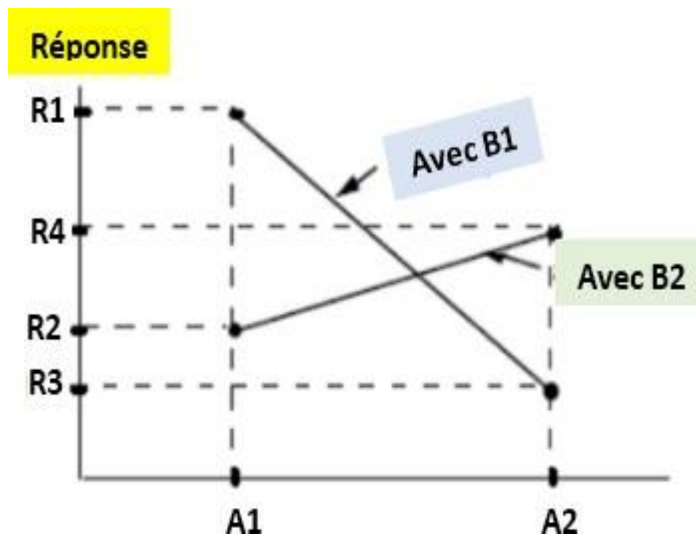


Figure III.6. Très forte interaction

III.6.4. Variables codées ou variables centrées réduites

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quel que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Le remplacement des variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé (-1) alors que le niveau haut est codé (+1) [85].

Pour le passage des valeurs réelles aux valeurs centrées réduites dans le cas de facteurs ayant plus de deux niveaux on a :

$$T = \frac{t - t_0}{\Delta t} \quad (\text{III-2})$$

On note T la variable codée et t la variable naturelle, avec t_0 est le milieu de l'intervalle du domaine d'étude et Δt la moitié de la largeur du domaine. Les variables centrées sont sans dimension.

III.7. Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont [86] :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans fournir un modèle expérimental précis du système étudié.

III.8. Les types des plans d'expériences :

Les types des plans d'expériences sont [87] :

➤ Les plans de criblage :

Dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur la réponse donnée en un minimum d'expériences.

➤ Les plans de modélisation :

Dont l'objectif est de trouver la relation mathématique analytique ou purement matricielle. On y trouve aussi les plans de surfaces de réponses qui permettent de trouver un optimum.

➤ Les plans de mélange :

Dont l'objectif est le même que la deuxième famille mais où les facteurs ne sont pas indépendants et sont contraints (par exemple leur somme/ou leur rapport doit être égale à une certaine constante).

III.8.1 Plans factoriels 2^k

Ce sont les plus utilisés car ils sont simples et rapides à mettre en œuvre. 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. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental [88, 89].

III.8.1.1. La matrice d'expériences

La matrice d'expérience est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans lequel il faut réaliser les expériences. Ce tableau est donc composé de +1 et de -1. En fixant le nombre de facteurs et le domaine d'étude, on peut dresser cette organisation des expériences (plan d'expérience) avant de les réaliser, et il ne restera qu'à remplir la case des réponses une fois les expériences réalisées.

Pour k facteurs, la matrice d'expérience comporte k colonnes. On alterne les -1 et le +1 toutes les lignes pour la première colonne, toutes les deux lignes pour la seconde colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième, etc. on applique donc, l'algorithme de Yates, qu'on peut résumer en [90] :

- Toutes les colonnes commencent par -1
- On alterne les -1 et les +1 toutes les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne.

En adoptant ces règles empiriques, la matrice des effets est une matrice de Hadamard qu'on écrit pour deux et trois facteurs comme suit :

Tableau III.1. Matrice pour 2 facteurs

EXP	X1	X2
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Tableau III.2. Matrice pour 3 facteurs

EXP	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

III.7.1.2. Notion de modèle et de régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données quantitative. Elle a pour but de mettre en évidence la liaison pouvant exister entre une variable dite expliquée (réponse), que l'on notera Y et plusieurs autres variables dites explicatives (facteurs) que l'on notera X_1, X_2, \dots, X_k [91].

Pour lier la réponse aux facteurs dans l'étude d'un plan d'expérience simple, on utilise les modèles dits linéaires, du type :

$$Y_{\text{modèle}} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_kX_k + \varepsilon \quad (\text{III-3})$$

Dans lequel a_i sont des réels appelés coefficients du modèle, à déterminer par méthode numérique de régression linéaire, on obtient donc le modèle mathématique qui relie les facteurs à la réponse étudiée. Ces coefficients représentent les effets des facteurs dans le plan d'expériences.

L'interaction entre deux facteurs X_1 et X_2 sera, par la suite, considérée comme un nouveau facteur que l'on notera X_1X_2 et qui apparaîtra dans le modèle.

La différence entre Y_{exp} observé lors de la réalisation de l'expérience (matrice d'expérience) et Y calculé par le modèle obtenu, est l'erreur notée ε .

$$\varepsilon = Y_{\text{exp}} - Y_{\text{modèle}} \quad (\text{III-4})$$

Valider le modèle mathématique obtenu revient à estimer l'erreur ε et accepte ou non sa valeur par rapport à un critère de précision donné [92].

III.8.2. Les plans de surface de réponses

Le but de l'étude des surfaces de réponse est une modélisation du phénomène étudié, c'est une suite assez naturelle d'une étape de criblage des facteurs les plus influents pour déterminer ensuite quelles conditions expérimentales (les valeurs prises par les facteurs influents) permettent d'obtenir le meilleur résultat pour la réponse (l'optimum), c'est donc un moyen efficace de l'optimisation du dispositif expérimental ou du procédé étudié. Les problèmes d'optimisation sont très divers du point de vue des applications : la recherche d'un maximum (ex : rendement d'une réaction) ou d'un minimum (ex : coût d'une opération). Les facteurs doivent être de nature quantitative (ex : pH, température) et il doit être possible de les faire varier à volonté (facteurs contrôlés) dans les limites permises par l'expérimentation. La réponse doit être aussi une variable quantitative ; c'est elle qui sera dite « optimisée » [93].

III.8.2.1. Plans pour l'étude des modèles du second degré

Pour trouver un optimum de la réponse, il faut au moins ajouter un point d'étude par rapport au deux niveaux utilisés pour les plans précédents. Aussi, un modèle de premier degré ne permet pas de faire une étude d'optimisation, il faut au moins un modèle du second degré. Les plans de surfaces de réponses sont donc des plans à trois niveaux et fournissent des modèles du second degré [94].

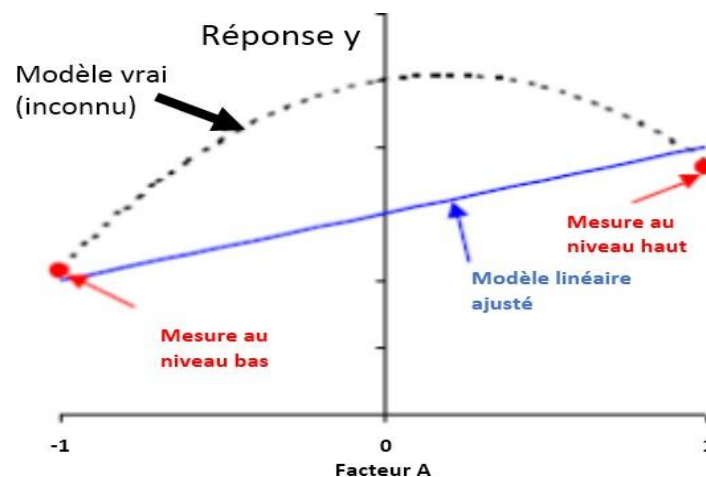


Figure III.7. Représentation de modèle vrai et de modèle linéaire ajusté [95].

On a déjà vu que pour le modèle du premier degré la matrice expérimentale d'Hadamard est dite orthogonale, ceci n'est pas le cas pour un modèle du second degré : les estimateurs des coefficients associés à l'effet moyen et aux termes quadratiques ne peuvent pas être

indépendants, d'où l'intérêt d'utilisation de plans pour second degré avec des points en plus par rapport aux plans précédents. Les coefficients du plan seront obtenus par application de la méthode des moindres carrés comme montré précédemment. Pour deux facteurs X_1, X_2 , par exemple, le modèle s'écrit [96] :

$$y_m = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{III.5})$$

III.8.2.2. Plan Box- Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : $-1, 0$ et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués [97]. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure III.8. Le cube possède 12 points (expériences) au milieu des arêtes du cube. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc $12 + 3$ essais, soit 15 essais [98].

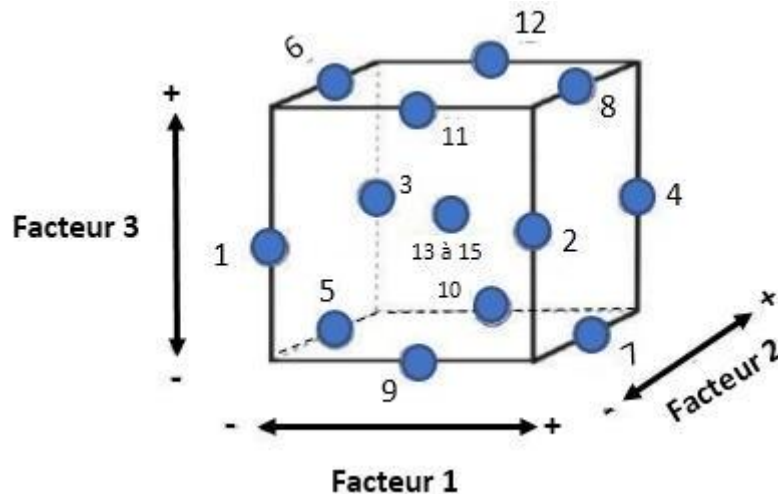


Figure III.8. Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs [99].

Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Ils peuvent estimer efficacement les coefficients de premier et second ordre ; toutefois, l'absence de plan factoriel

les rend inappropriés pour les expériences séquentielles. Ils ne peuvent pas inclure d'essais provenant d'un plan factoriel. Les plans de Box-Behnken comptent toujours 3 niveaux par facteur, contrairement aux plans composites centrés, qui peuvent en compter jusqu'à 5. De même, au contraire des plans composites centrés, les plans de Box-Behnken n'incluent jamais d'essais dans lesquels l'ensemble des facteurs ont une valeur extrême, comme l'ensemble des valeurs faibles [99].

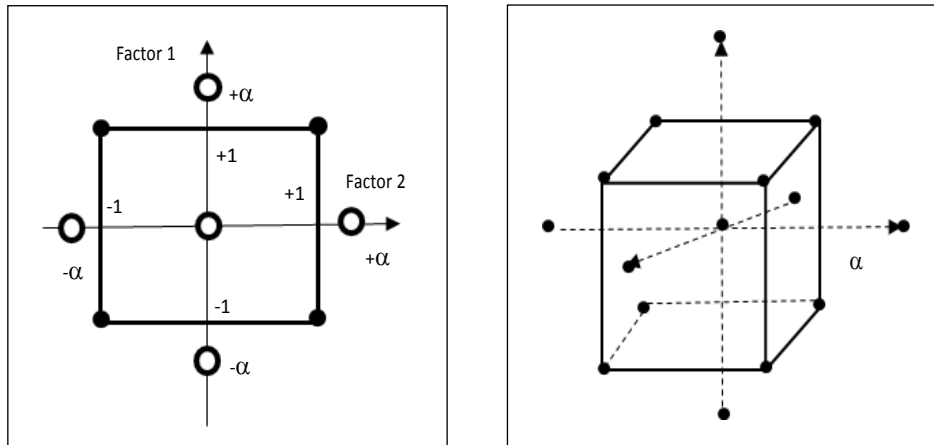
III.8.2.3. Plan composite centrés

Le plan composite centré (CCD) est le plan de surface de réponse le plus utilisé. Ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré [100]. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile [101,102]. Les plans composites présentent donc trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.

Les points au centre du domaine d'étude : On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile. Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (n_f), des essais du plan en étoile (n_α) et des essais au centre (n_0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation [102] :

$$n = n_f + n_\alpha + n_0 \quad (\text{III-6})$$



Plan composite à 2 facteurs

Plan composite à 2 facteurs

Figure III.9. Plan centre composite à deux et trois facteurs

III.9. Analyse d'un plan de surface de réponse

Afin de juger de la qualité du modèle ajusté, des analyses statistiques (ANOVA) sont indispensables et sont prises en charge dans la plupart des logiciels du marché [103]. L'analyse de variance (ANOVA) est utile pour comprendre l'influence des paramètres d'entrée donnés à partir d'une série de résultats expérimentaux, par la méthode des plans d'expériences pour le processus d'usinage, elle permet également de fournir une interprétation des données de sortie. Elle consiste essentiellement à partitionner la variation totale d'une expérience en éléments attribuables aux facteurs contrôlés et les erreurs générées. La signification statistique des modèles quadratiques de prédiction est évaluée par P-value et F-value d'ANOVA. Dans le tableau d'ANOVA, P-value est la probabilité (allant de 0 à 1) que les résultats observés dans une étude (ou résultats plus extrêmes) ont pu se produire par hasard.

III.9.1. Valeur de p - Modèle

La valeur de p (p-value) est la probabilité qui mesure le degré de certitude. Pour déterminer les effets qui sont statistiquement significatifs dans le modèle, la valeur de p du modèle est comparée à un seuil de signification. En général, un seuil de signification (noté alpha ou α) de 0,05 fonctionne bien. Un seuil de signification de 0,05 indique 5 % de risques de conclure à tort que le modèle explique la variation dans la réponse [104].

- Si la valeur de p est inférieure ou égale au seuil de signification ($p \leq \alpha$), nous pouvons en conclure que le modèle explique la variation dans la réponse.

- Si la valeur de p est supérieure au seuil de signification ($p > \alpha$), nous ne pouvons pas conclure que le modèle explique la variation dans la réponse. Il est sans doute nécessaire d'ajuster un nouveau modèle.

III.9.2. Valeur de p - Facteurs, interactions et groupes de termes

L'interprétation dépend du type de terme concerné, et si un terme d'un modèle est statistiquement significatif ou pas. Les interprétations sont les suivantes :

- Si un terme d'interaction est significatif, nous pouvons en conclure que la relation entre un facteur et la réponse dépend des autres facteurs du terme.
- Si un terme quadratique est significatif, nous pouvons en conclure que la surface de réponse présente une courbure.
- Si un groupe de termes est statistiquement significatif, nous pouvons en conclure qu'au moins un des termes dans le groupe a un effet sur la réponse. Lorsque nous nous fondons sur la signification statistique pour choisir les termes à conserver dans un modèle, nous n'enlevons généralement pas des groupes entiers de termes en même temps. La signification statistique de termes individuels peut varier selon les termes du modèle [105].

III.9.3. Valeur de F

Le test F permet alors de comparer pour un risque fixé à l'avance le F_{obs} que l'on a calculé dans le tableau précédent avec un F (critique) (lu dans la table de Fisher-Snedecor) avec $(p-1)$ et $(n-p)$ degrés de liberté [105].

La règle du test est alors pour un risque α choisi :

- Si $F_{\text{obs}} < F(\text{critique})$, on rejette l'hypothèse de linéarité du modèle.
- Si $F_{\text{obs}} > F(\text{critique})$, on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle.

III.9.4. L'écart type S

Il est utilisé pour évaluer la capacité du modèle à décrire la réponse. Il est mesuré dans les unités de la variable de réponse et représente l'écart type de la distance entre les valeurs de données et les valeurs ajustées. Plus S est petit, mieux le modèle décrit la réponse [106].

III.9.5. Le coefficient de détermination (R^2)

C'est le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par sa relation avec une ou plusieurs variables de prédiction. Cette valeur est calculée comme 1 moins le rapport de la somme des carrés de l'erreur (variation non expliquée par le modèle) sur la somme totale des carrés (variation totale du modèle). Plus la valeur R^2 est élevée, plus le modèle est ajusté aux

données. R^2 est toujours compris entre 0 et 100 % et devrait être supérieur à 0,8 pour un modèle raisonnable [106].

III.9.6. Le R^2 ajusté

Le R^2 ajusté est une version modifiée du R^2 , il est ajusté pour tenir compte du nombre de prédicteurs dans le modèle. Le R^2 ajusté est utilisé pour comparer les modèles avec un nombre de prédicteurs différents. Il est toujours inférieur au R^2 [107].

III.10. Analyse graphique des résultats

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide à l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude [108]. Un des avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique.

III.10.1. Courbes iso-réponse (graphique de contour)

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions de la surface, où les points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes. Les graphiques de contour permettent d'établir les valeurs de réponses et les conditions d'exploitation souhaitables [106].

III.10.2. Diagramme de surface en 3D

Un diagramme de surface en 3D affiche une vue en trois dimensions de la surface. Comme les graphiques de contour, ils permettent d'établir les valeurs de réponses et les conditions d'utilisation souhaitables. Les diagrammes de surface en 3D peuvent donner une image plus claire de la surface de réponse que les graphiques de contour [106].

III.10.3. Le diagramme d'optimisation (fonction de désirabilité)

C'est un outil d'optimisation des réponses qui illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prévues dans le cadre d'un plan factoriel ou d'un plan de surface de réponse. L'optimisation des réponses permet d'identifier la combinaison des paramètres de variables qui optimisent conjointement une réponse unique ou un ensemble de réponses. Ceci est utile lorsqu'on doit évaluer l'impact de plusieurs variables sur une réponse. Dans Minitab, on peut utiliser l'optimisation des réponses pour rechercher des réponses optimales en fonction de contraintes déterminées : Minimiser la réponse (préférer la valeur minimale, par exemple le coût) ; Cibler la réponse (préférer la cible, par exemple la dimension de la pièce) ; Maximiser la réponse (préférer la valeur maximale, par exemple le goût) [106].

III.11. Les logiciels d'analyse statistique

Il existe de nombreux logiciels permettant d'effectuer les calculs nécessaires à la réalisation d'un plan d'expériences. On indique les principaux logiciels de plans d'expériences et les sites internet correspondants : JMP, Statistica, Statgraphics, Unscrambler, Pirouette, Modde et celui qu'ont utilisé pour cette étude le logiciel Minitab (Ver.17) [109].

Minitab est un logiciel d'analyse statistique dans lequel une partie est consacrée aux plans d'expériences, qui a été en production depuis 1972. Il utilise une interface de tableur style et peut exécuter un large éventail d'analyses uni variée et multi variée, y compris celui d'analyse de variance (ANOVA). L'analyse de la variance est une méthode statistique utilisée pour comparer les moyennes de trois ou plusieurs groupes de données, et dans Minitab, cette analyse peut être exécutée par le biais de l'interface utilisateur graphique [110].

IV.1. Introduction

Rappelons que cette étude a pour objectif d'éliminer deux colorant de textile par deux procédés : Électrocoagulation (EC) avec des électrodes recyclés, et la microfiltration (MF), une combinaison entre les deux procédés a été aussi réalisée. Ce chapitre présentera une description des différentes méthodes expérimentales et d'analyses, ainsi que le matériel et produits utilisés au cours de ce travail, pour l'évaluation des différents paramètres étudiés.

Les différentes procédures expérimentales utilisées consistent à :

- La préparation des solutions synthétiques des colorants poly noire et rouge azucryl.
- Préparation des électrodes en aluminium recyclé avec différentes géométries ;
- L'électrocoagulation de l'eau colorée qui a pour but de déterminer les paramètres optimaux, tels que : le pH, la distance entre électrodes et l'intensité du courant.
- La microfiltration concerne la détermination de la pression transmembranaire PTM et du pH optimaux.
- L'hybridation des deux méthodes (électrocoagulation et microfiltration), pour l'amélioration des performances du taux de traitement de rejet réel, en utilisant les conditions optimales des deux procédés.

IV.2. Matériels utilisés

IV.2.1. Dispositifs expérimentaux

Dans ce travail, deux dispositifs ont été mis en place :

- Un dispositif d'électrocoagulation (EC)
- Un dispositif de la microfiltration (MF)

A. Electrocoagulation

L'unité d'électrocoagulation retenue se compose de six éléments essentiels :

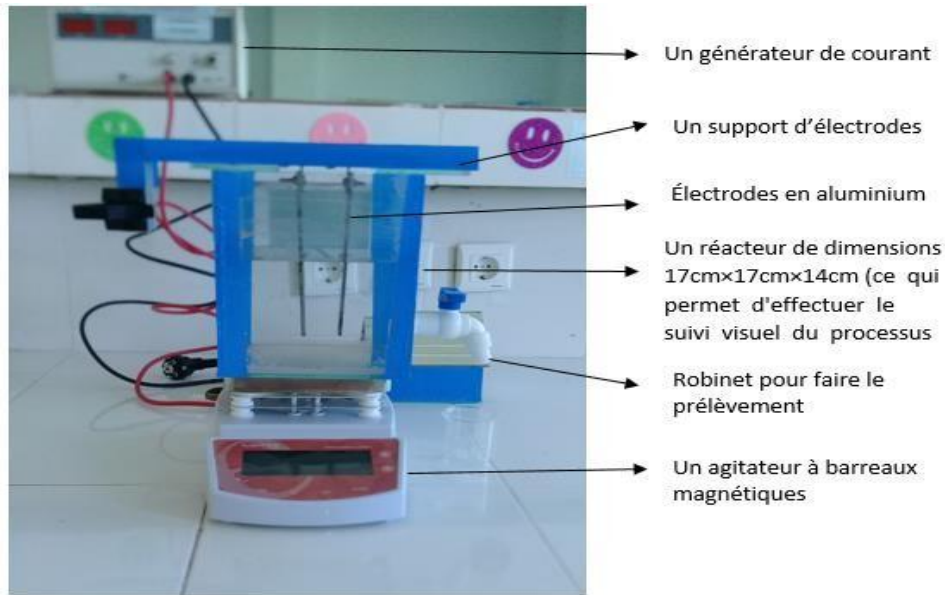


Figure IV.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé d'électrocoagulation

Les solutions synthétiques préparées et les rejets réels sont introduits dans le réacteur d'électrocoagulation, les électrodes sont immergées en parties dans la solution colorée, le système est mis en agitation, la mise en marche du générateur de courant indique le début de la réaction.

- **Choix des électrodes utilisées**

Le choix des électrodes utilisées dans ce présent travail est basé sur la disponibilité et l'efficacité du matériau constituant.



Après des traitements :
mécaniques et
thermiques



Figure IV.2. Electrodes d'aluminium recyclé (aluminium des canettes)

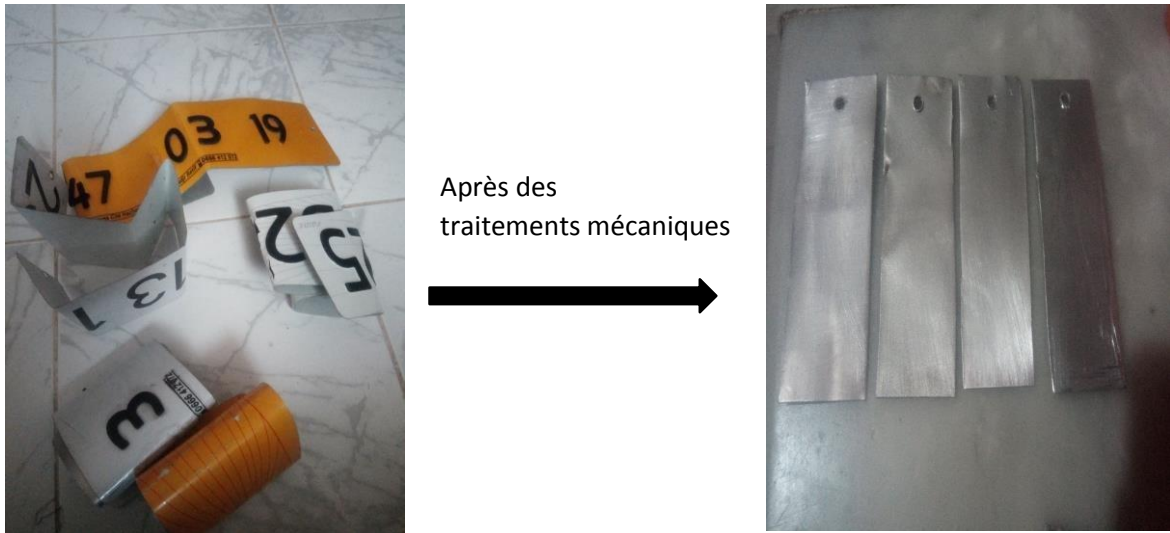


Figure IV. 3. Electrodes d'aluminium recyclé (aluminium des plaques d'immatriculation)



Figure IV.4. Electrodes d'aluminium recyclé (les canettes)



Figure IV.5. Electrodes d'aluminium non recyclé



Figure IV.6. Electrodes utilisés en fer

- **Surface des électrodes**

Les surface de contact des électrodes utilisées sont regroupé dans le tableau suivants :

Tableau IV.1. Les surface de contact des électrodes utilisées

	Electrodes	Longueur (cm)	Largeur (cm)	Épaisseur (cm)	S1 (cm ²)	S2 (cm ²)	S3 (cm ²)	St (cm ²)
Aluminium recyclée (par canettes)	Electrodes 1	8,2	3,4	0,5	55,76	8,2	1,7	65,66
	Electrodes 2	8,2	3,4	1	55,76	16,4	3,4	75,56
	Electrodes 3	8,2	3,4	2	55,76	32,8	6,8	95,36
	Electrodes 4	8,2	3,4	2,5	55,76	41	8,5	105,26
	Electrodes 5	8,2	3,4	3	55,76	49,2	10,2	115,16
	Electrodes non recyclée	8,2	3,4	/	/	/	/	27,88
	Electrodes les canettes	8,2	3,4	/	/	/	/	27,88
	Cylindre	D	H	S1	S2	S t		
	Electrodes cylindrique	3 cm	8,2	77,244	7,065	84,309		
Aluminium recyclée (plaques d'immatriculation)								
	Electrodes (Al)	8.2	3.4	0.5	55.76	8.2	1.7	65.66
Fe	Electrodes (Fe)	8.2	3.4	0.5	55.76	8.2	1.7	65.66

- **Analyse des électrodes**

Les figures (VI.7-VI.8) représentent la composition élémentaire du deux métaux des électrodes réalisée par MEB.

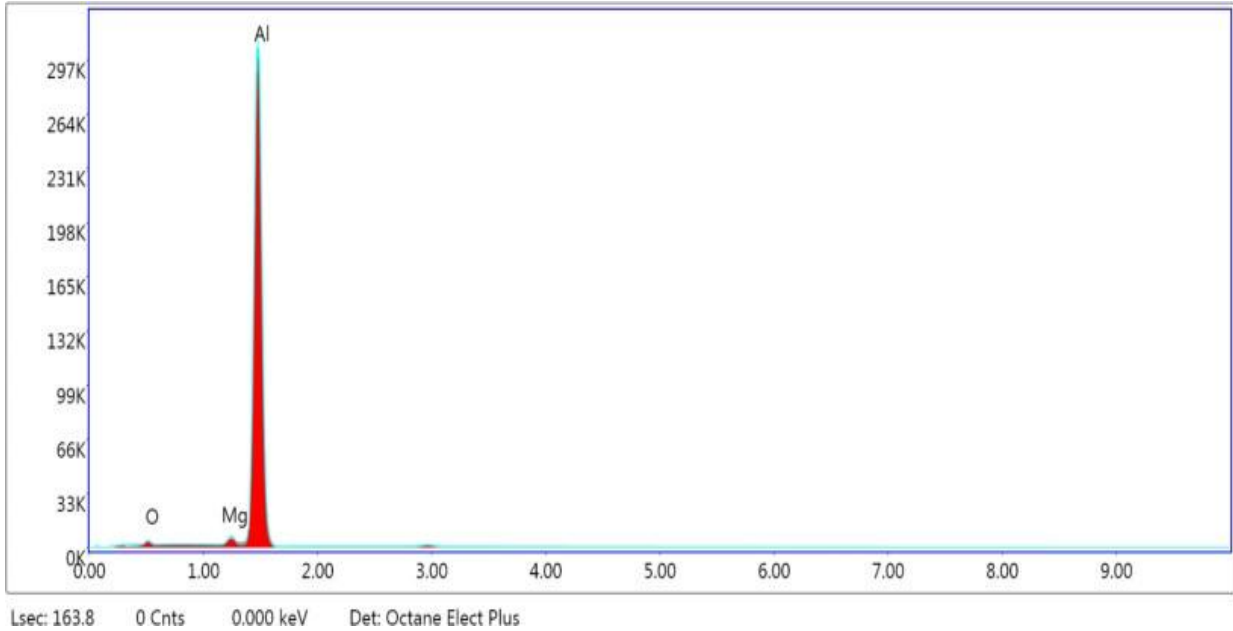


Figure IV.7. Composition élémentaire d'électrode (d'Aluminium des canettes recyclées) réalisée par MEB.

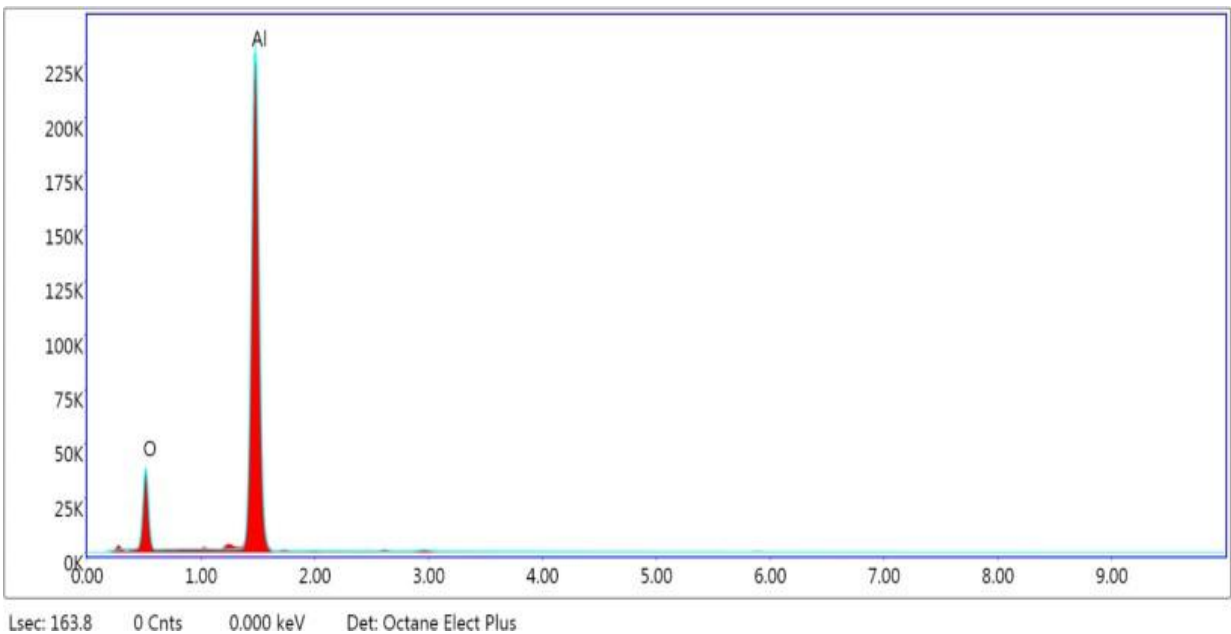


Figure IV.8. Composition élémentaire d'électrode (d'Aluminium des plaques d'immatriculation recyclées) réalisée par MEB.

Les figures (VI.1- VI.8) représentent la composition élémentaire de deux matériaux d'électrodes, analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). La première électrode provient d'aluminium recyclé provenant de canettes, contenant environ 297 000 atomes d'aluminium ainsi que de petites quantités de magnésium (Moins de 5 000 atomes) et d'oxygène. En revanche, la deuxième électrode, issue du recyclage de l'aluminium provenant de plaques d'immatriculation, contient environ 225 000 atomes d'aluminium et une quantité plus importante d'oxygène (40 000 atomes), mais aucune trace de magnésium.

Cette analyse met en évidence des différences significatives dans la composition des deux électrodes. La première électrode, provenant des canettes, semble contenir des traces de magnésium, ce qui peut influencer ses propriétés chimiques et physiques. En revanche, la deuxième électrode, issue des plaques d'immatriculation, montre une teneur plus élevée en oxygène, suggérant une possible oxydation ou une contamination plus importante du matériau.

Ces différences de composition pourraient avoir un impact sur les performances des électrodes dans diverses applications, comme dans le domaine des batteries ou des cellules électrochimiques. Une analyse plus approfondie des propriétés électriques et chimiques de ces matériaux serait nécessaire pour comprendre pleinement leur comportement et leur utilisation potentielle dans des applications spécifiques.

- **Nettoyage des électrodes**

Les électrodes d'aluminium et de fer, ont été préalablement traitées avec un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer. Les électrodes sont extraites du réacteur, après chaque manipulation d'électrocoagulation dans le but de les examiner, et de les nettoyer, étant donné que les résidus de décomposition des polluants peuvent se déposer sur leur surface

B. Microfiltration

La microfiltration a été réalisée sur un montage réalisé laboratoire (IV.9), comportant :

- Un bac d'alimentation d'une capacité de 10 litres renfermant la solution d'eau colorée à traiter ;
- Une pompe qui assure l'alimentation de la boucle de circulation ;
- Une vanne de réglage qui permet de fixer la pression transmembranaire PTM nécessaire à la perméation ;
- Deux capteurs de pression situent de part et d'autre du module pour mesurer les pressions d'entrée (P_e) et de sortie (P_s) ;
- Un support dans lequel est placée la membrane.



Figure IV.9. Montage de la microfiltration

- **Caractéristiques de la membrane**

La membrane utilisée pour toutes nos expériences est présentée par la figure (IV.10) suivante, c'est une membrane inorganique à base de Zircone (ZrO_2) :



Figure IV.10. Membrane de microfiltration utilisée dans notre travail

IV.2.2. Les produits utilisés

IV.2.2.1. Les colorants utilisés

Les deux colorants utilisés dans ce travail sont : le poly noir et le rouge azucryl.

➤ **Poly noir**

Le poly noir (disperse black 30) est un colorant dispersé, de masse moléculaire égale à 297.35g/mol (formule chimique $C_{20}H_{15}N_3$). Méthodes de fabrication : Naphtalène-1-amine diazo, et couplage Naphtalène-1-amine. Ces colorants sont principalement utilisés pour colorer le polyester, les mélanges de polyptère, le nylon et les acryliques. La formule développée de poly noire est représentée sur la figure IV.11.

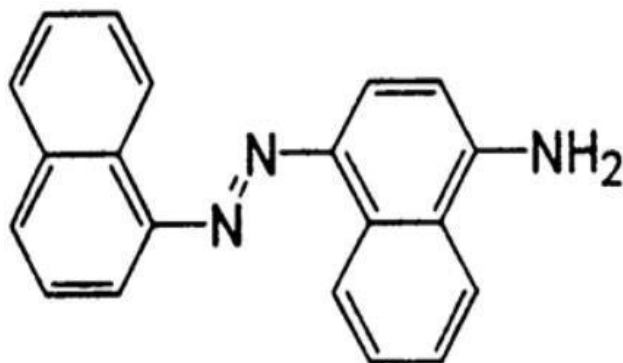


Figure IV.11. Formule développée du poly noir [111].

➤ **Rouge azucryl**

Le rouge azucryl (RA) est un colorant textile basique. Les colorants cationiques (basiques), sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébés). Ils sont aussi parfois utilisés sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés. La formule développée de RA est représentée sur la figure IV.12 et les propriétés physico-chimiques de RA sont récapitulées respectivement dans le tableau IV.2.

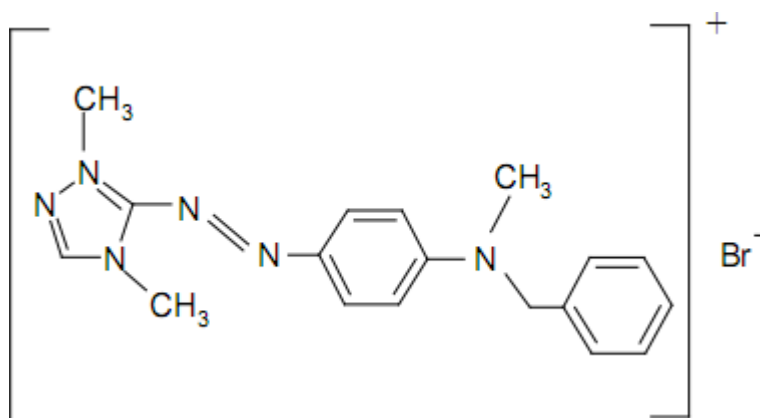


Figure IV.12. Formule développée du rouge azucryl [112].

Tableau IV.2. Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl

Nom usuel	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	λ_{\max} (nm)	pka	Indice couleur I.C
Rouge azucryl	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₆	401.3	Elevée	532	3.8	110825

La toxicité des colorants textiles, tels que le Rouge Azucryl et le Poly noire (Disperse Black 30), dans les rejets d'eau dépend de divers facteurs, notamment la concentration des colorants, la durée de l'exposition, le type de traitement des eaux usées appliqué, et la sensibilité des organismes vivants présents dans l'environnement récepteur. Les colorants textiles peuvent contenir des composés chimiques potentiellement toxiques, ce qui les rend préoccupants lorsqu'ils sont rejetés dans l'eau.

➤ **Le rejet réel**



Figure IV.13. Rejet réel de teinture

Les caractéristiques de rejet sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3. Les caractéristiques des deux rejets textiles

Paramètres	Effluent de teinture
pH ₀	7.58
Turbidité (NTU)	1697
Conductivité (ms/cm)	2.06
Température (°C)	20.1
MES (mg/l)	1057.14
COD (mgO ₂ /l)	37000
COT (ppm)	580
Couleur	Noire foncé

IV.3. Méthodes d'analyses

Les analyses physico-chimiques sont toutes effectuées au laboratoire en utilisant des appareils appropriés. Les échantillons sont prélevés afin de mesurer cinq (05) paramètres à savoir la turbidité (NTU), la conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$), la DCO (mg d'O₂/L), l'absorbance et le pH.

IV.3.1. Mesure de la turbidité

La turbidité des solutions qui désigne la teneur d'un fluide en matières qui le trouble est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de type HI88703 de Hanna Instruments.



Figure IV.14. Turbidimètre de type HI88703 de Hanna Instruments

IV.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité de dioxygène nécessaire pour oxyder la majeure partie des composés organiques biodégradables ou non et certains sels minéraux oxydables. On réalise l'oxydation chimique des matières réductrices contenues dans l'eau par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu sulfurique, en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure II (complexant des chlorures) pendant deux heures à ébullition. La demande chimique en oxygène (DCO) est exprimée en mg/L d'oxygène.

La mesure de la DCO est très simple car il suffit d'utiliser des tubes contenant déjà les réactifs nécessaires (tube DCO gamme 0-1500 mg/L) : on verse 2 ml d'échantillon à analyser (ou d'eau distillée pour le blanc), on chauffe le tube durant 2h à 150°C (Figure IV.16), et on le place 1h à l'obscurité. Après que les tubes aient refroidi nous procéderons à la lecture de la DCO par le spectrophotomètre (DR3900) à 620nm. La DCO est donnée en mg d' O_2/L .



Figure IV.15. DR 3900 spectrophotomètre



Figure IV.16. Chauffe tubes à 150°C

La droite d'étalonnage représentant la DCO en fonction de l'absorbance, est représentée sur la Figure (IV.17).

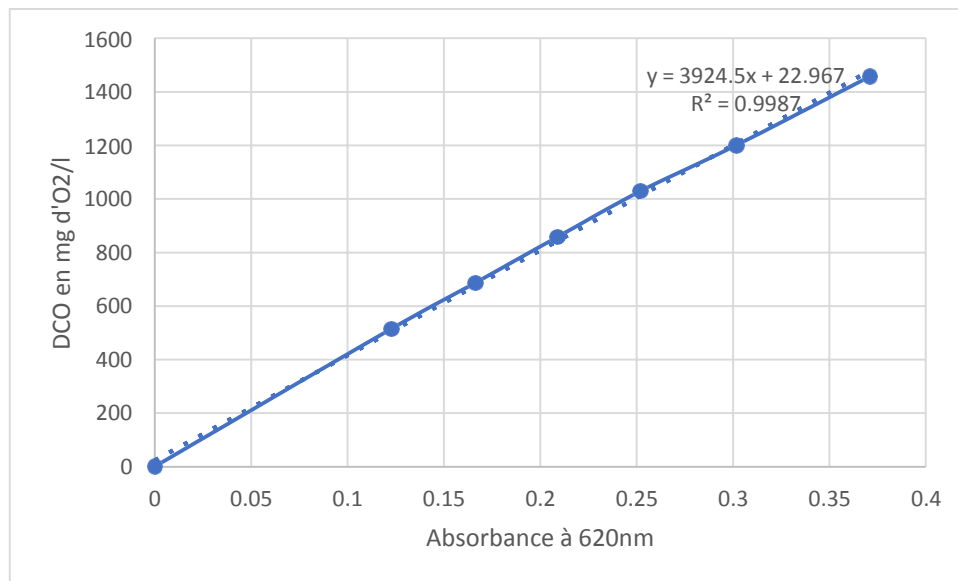


Figure IV.17. Courbe d'étalonnage pour la mesure de DCO

IV.3.3. Mesure de pH

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type (JENWAY 3505). L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales à pH 4,0, 7,0 et 10,0.



Figure IV.18. Le pH-mètre de type (JENWAY 3505).

IV.3.4. Mesure de conductivité

La conductivité des solutions caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, et donc permette le passage d'un courant électrique et qui est mesurée à l'aide d'un conductimètre de type HI8820N.



Figure IV.19. Conductimètre de type HI8820N.

IV.4. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

Le spectromètre UV-Visible que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre, à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en

deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau. L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation (IV.1) [113].

$$A = \log I_0/I \quad (\text{IV-1})$$

On parle aussi de la transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0, \text{ c'est } - \text{ à } - \text{ dire que: } A = -\log T \quad (\text{IV-2})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C \quad (\text{IV-3})$$

A_λ : Est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ;

C : (en mol/m³) est la concentration de la substance absorbante ;

l : (en cm) est la longueur du trajet optique;

ε_λ : (en m³.mol⁻¹.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Le détecteur du spectrophotomètre utilisé étant saturé pour une absorbance supérieure à 3, il est nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage [114].

IV.4.1. Mesure de λ_{max} pour les deux colorants

La mesure de longueur d'onde par le spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir une $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$ (pour le poly noire), et 533 nm (pour l'azucryl rouge).

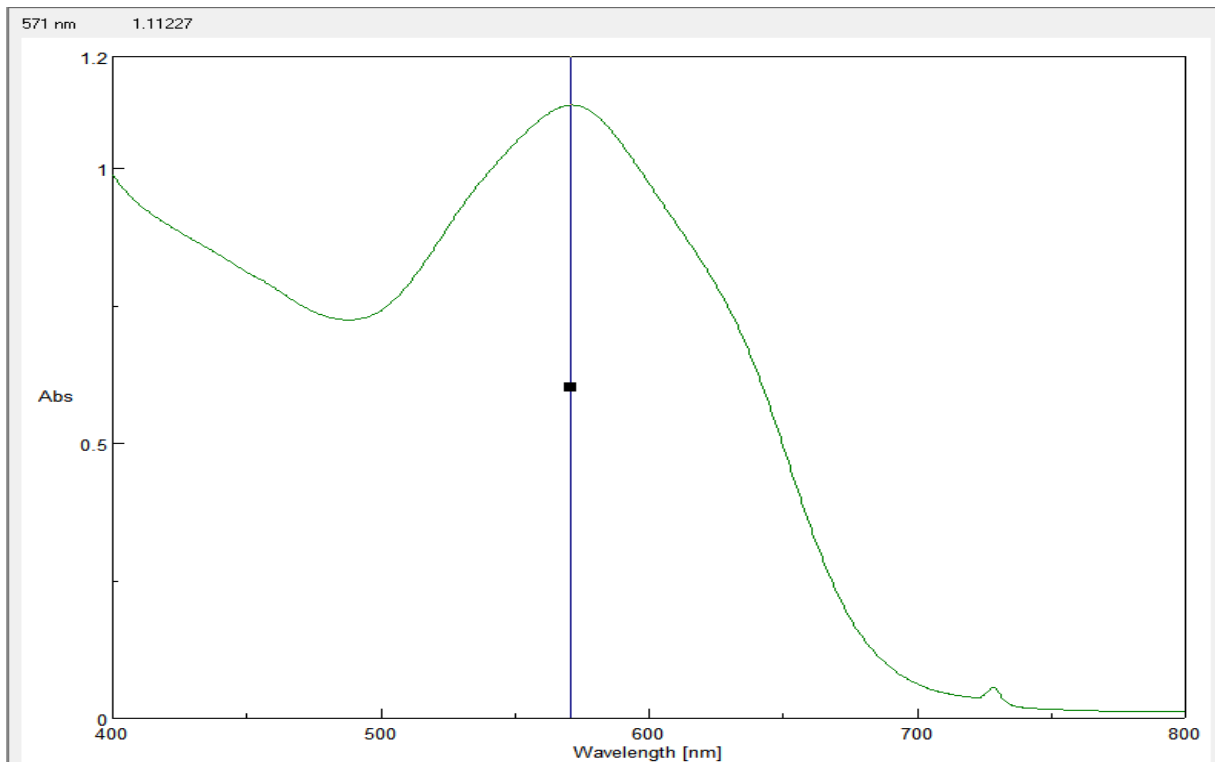


Figure IV.20. Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde (λ_{\max}) pour le poly noire (pH=6.08)

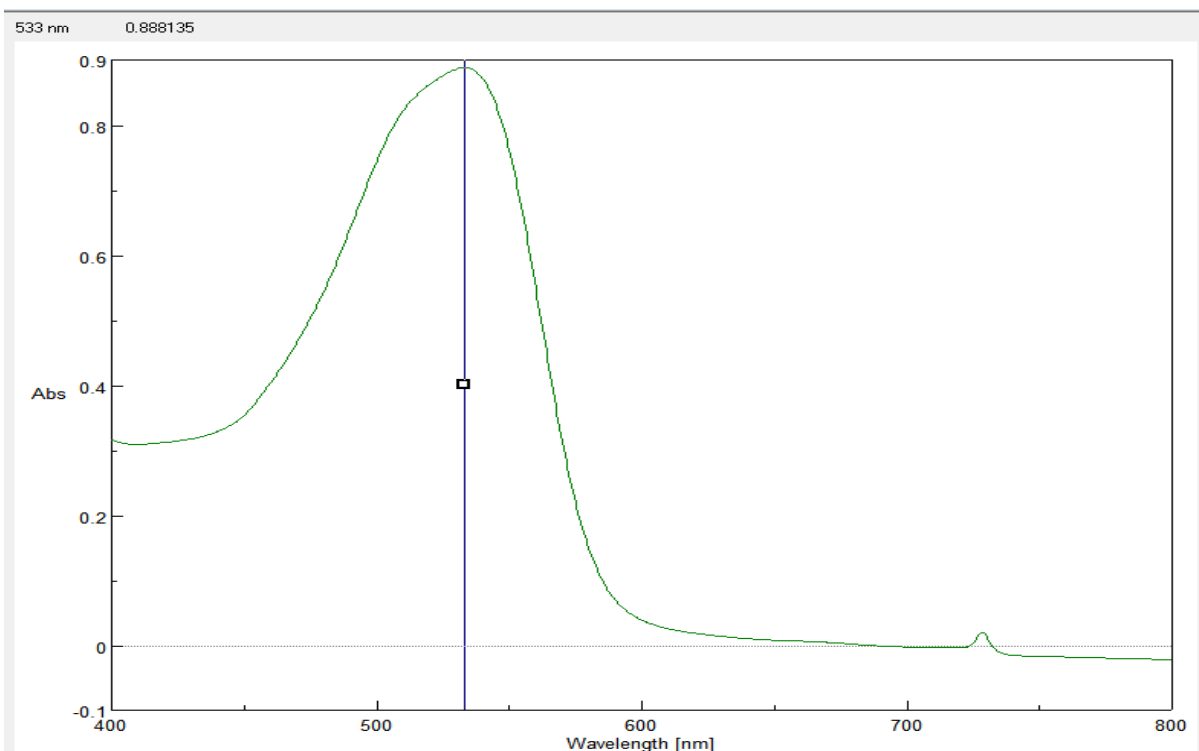


Figure IV.21. Variation de l'absorbance en fonction de longueur d'onde (λ_{\max}) pour le rouge azucryl (pH=6.4)

IV.4.2. Courbe d'étalonnage

Les solutions aqueuses des deux colorants étudiés, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle, nous préparons par dilution successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant l'absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

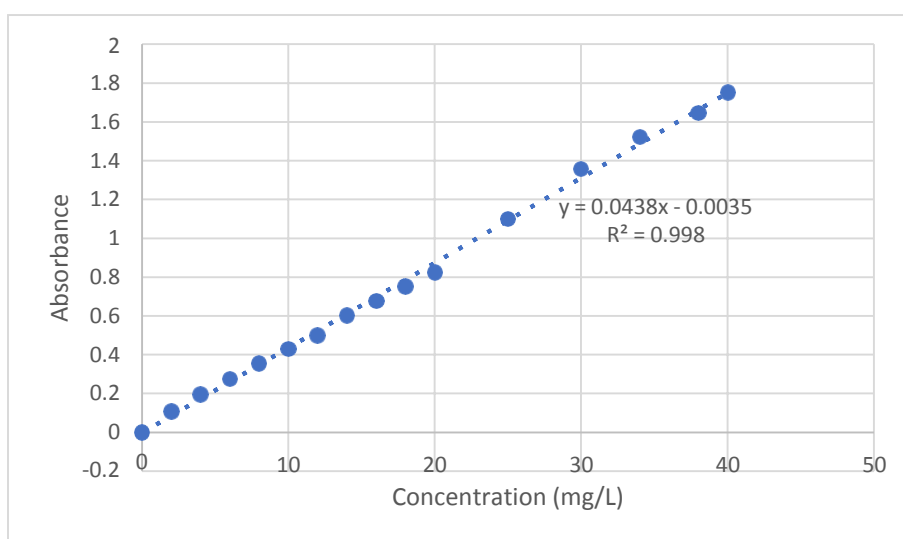


Figure IV.22. La courbe d'étalonnage de (poly noir).

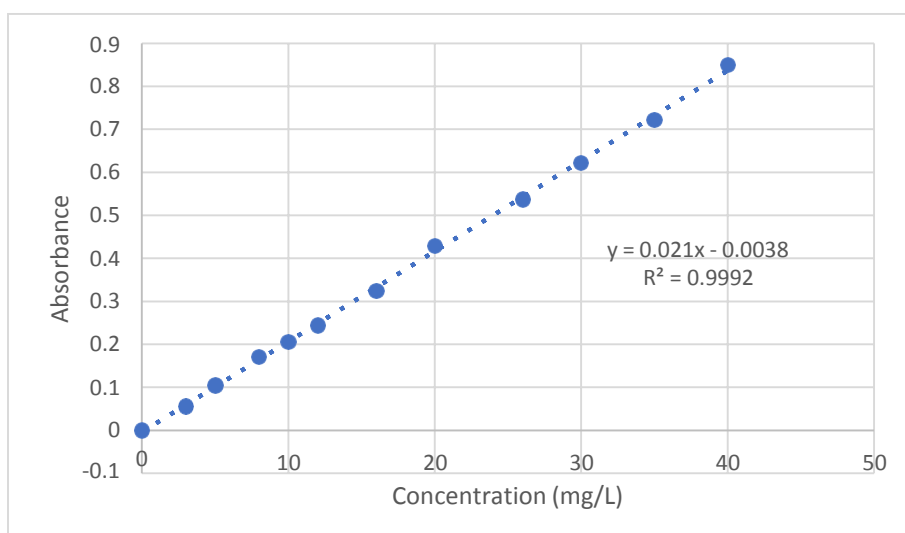


Figure IV.23. La courbe d'étalonnage de (rouge azucryl).

IV.5 Les étapes de recyclages les canettes

La majorité des pays arabes, faisant partie des pays en développement, ne disposent pas de systèmes gouvernementaux de recyclage. Cependant, l'aluminium et les métaux en général font partie des déchets les plus précieux. Ces matériaux peuvent être collectés dans les maisons, les restaurants ou les décharges, puis vendus à des entreprises de recyclage, constituant ainsi une source de revenus importante pour de nombreuses familles vivant dans les bidonvilles de ces pays en développement, où les systèmes avancés de tri et de recyclage des déchets sont absents.

Dans cette étude, nous nous intéressons au processus de recyclage des canettes d'aluminium, qui se déroule en plusieurs étapes :

➤ Ramassage des canettes

Le processus de ramassage est effectué par des personnes, qu'elles travaillent pour une entreprise de recyclage ou qu'elles soient des individus indépendants. Les canettes sont collectées sur les routes, dans les restaurants ou les bars qui utilisent des canettes en aluminium pour leurs boissons.



Figure IV.24. Le ramassage des canettes

➤ Stockage et compression

Une fois collectées en grandes quantités, les canettes sont stockées dans des sacs spéciaux et compactées en balles pour faciliter leur transport. Certaines installations compriment les déchets avant le stockage pour réduire le volume et les coûts de transport. La quantité de déchets compressés peut atteindre jusqu'à 150 quintaux par camion, tandis que les déchets non compressés ne dépassent pas 50 quintaux. Cette compression permet également d'obtenir une homogénéité accrue des déchets.



Figure IV.25. Presse à balles horizontale

➤ Ré-tri et Nettoyage

Les déchets arrivant à l'usine de recyclage peuvent contenir des impuretés plastiques et métalliques. Ils passent alors par des étapes de re-tri pour réduire les impuretés dans la mesure où cela n'affecte pas les prochaines étapes du processus de fabrication. Le nettoyage peut nécessiter l'ajout de produits chimiques pour dissoudre certaines impuretés contenant des substances toxiques. Les déchets d'aluminium des canettes sont ensuite introduits dans un four de fusion d'aluminium, où la température atteint environ 750 degrés Celsius pour garantir que l'aluminium est fondu (Sachant que la température de fusion de l'aluminium est de 660°C). La fusion brûle également certaines des impuretés plastiques et forme une couche de saleté à la surface de l'aluminium en fusion, appelée "rebue d'aluminium".



Figure IV.26. Four de fusion d'aluminium

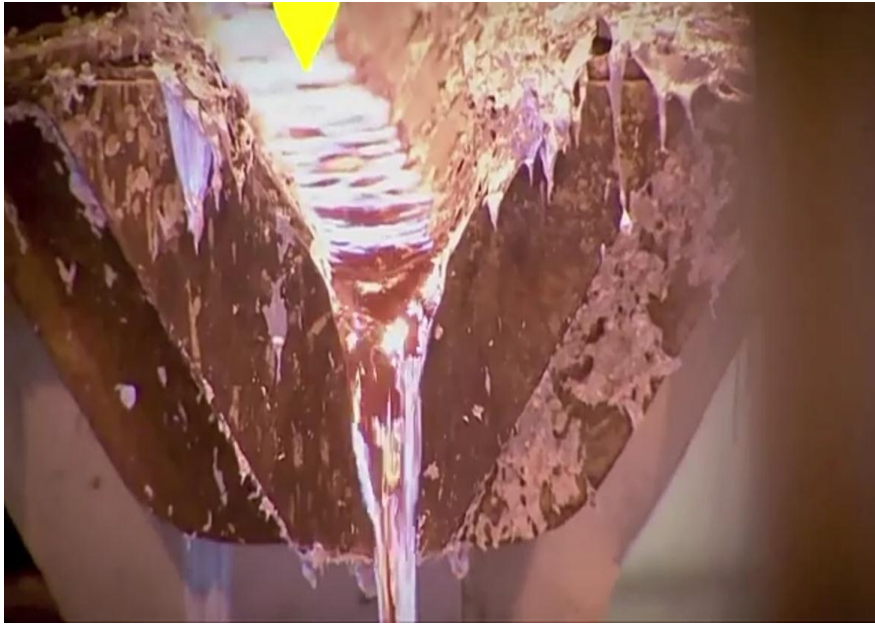


Figure IV.27. Les canettes d'aluminium fondues

➤ Formation des Lingots et du Rebue d'aluminium

Après la fusion, l'aluminium fondu est versé dans des moules spéciaux pour former des lingots rectangulaires ou cylindriques. De plus, le rebue d'aluminium, résultant des impuretés brûlées, peut également être valorisé. Ce rebue d'aluminium est récupéré et fondu à nouveau. Après le tamisage pour obtenir les pièces métalliques, elles sont fondues et façonnées selon les besoins. Ces rebuts peuvent être recyclés en produits tels que des porte-clés ou d'autres accessoires.



Figure IV.28. Lingot d'aluminium



Figure IV.29. Formation du rebue d'aluminium

V.1. Introduction

Ce chapitre englobe l'ensemble des résultats expérimentaux et la modélisation par le plan d'expériences (plan factoriel complet) pour l'élimination du colorant textile « rouge azucryl » dans une solution synthétique (volume =1L) par électrocoagulation avec des électrodes recyclées (préparer par l'aluminium des canettes). Les principaux paramètres suivis dans cette partie sont : le taux de décoloration, le taux d'abattement de la turbidité, Le pH initial de la solution (Evolution du pH en fonction du temps). Les facteurs influençant ces précédents paramètres sont les suivants :

- Le pH (effet du pH initial sur le traitement) ;
- L'intensité du courant ;
- La distance entre les électrodes ;
- La salinité ;
- La concentration initiale du colorant ;
- Le type d'électrodes ;

Après avoir étudié l'influence des paramètres opératoires. Nous avons procédé à la modélisation par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel à deux niveaux. L'objectif principal de cette étude, est d'élaborer des modèles mathématiques fiable décrivant l'influence des différents paramètres sur le taux d'abattement d'électrocoagulation exprimé en couleur et en turbidité. Pour cela, nous nous sommes optés à l'application du plan factoriel complet à trois facteurs.

V.2. Optimisation des conditions opératoires

V.2.1. Effet du pH

Dans le traitement des eaux usées par électrocoagulation, le pH joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité [115]. L'effet du pH sur l'efficacité du traitement a été examiné en modifiant le pH initial de 5 à 10 et en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.1.

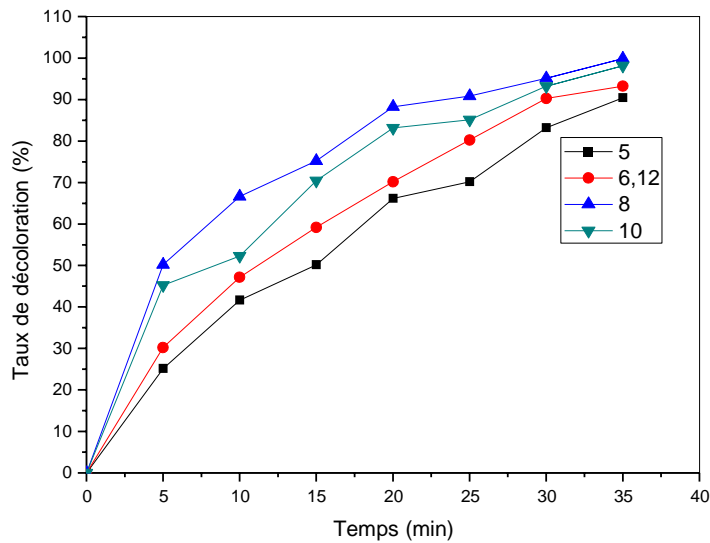


Figure V.1. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps sous l'effet du pH initial (Int = 0,25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L)

D'après les résultats de la figure V.1, on constate que les meilleures valeurs de pH favorisant l'élimination de « rouge azucryl » par le procédé d'EC sont à pH légèrement basique et que l'élimination maximale (90,84% à pH = 8) est obtenue dans les premières minutes de traitement jusqu'à 25 min. Les milieux basiques favorisent l'apparition d'ions hydroxydes qui peuvent réagir avec les ions Al^{3+} libérés par l'anode pour se transformer en $Al(OH)_3$; ce précipité est l'élément qui assure la coalescence des colloïdes déstabilisés ; c'est la forme floculante [116]. Afin de suivre l'évolution du pH initial de la solution colorée en fonction du temps de traitement par électrocoagulation, on a tracé les figures suivantes :

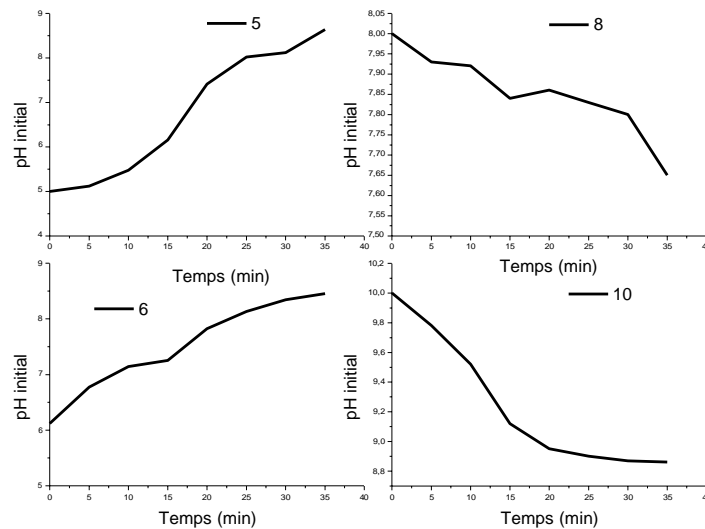


Figure V.2. Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation, pour différentes valeurs de pH initial en fonction du temps (Dis = 1 cm, Int = 0.25 A, [NaCl] = 1g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L)

D'après la figure V.2 ci-dessus, on peut remarquer que le pH initial de la solution varie au cours du traitement par le procédé d'EC ; le pH augmente lorsqu'il est en milieu acide, et il diminue en solution alcaline.

- Pour un pH initial = 5 et 6 :

Comme on vient de le dire, le pH augmente en fonction du temps, ce qui est traduit par un abaissement de l'acidité du milieu, cela est peut-être expliqué par une réduction des ions H⁺ au niveau de la cathode avec une observation claire de dégagement d'hydrogène suivant la réaction (VI-1) :



- Pour des pH basiques (pH initial= 10) :

La diminution observée du pH avec le temps est probablement expliquée par la réaction des ions Al³⁺ avec les ions hydroxydes selon la réaction (V.2) suivante :



Le processus de formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est donc actif pour une gamme de pH de 4 à 9. Cet intervalle de pH englobe l'optimum de pH initial trouvé dans notre cas. Cependant, le pH affecte fortement la taille des bulles d'hydrogène [117]. La taille typique des bulles produites lors de l'électrocoagulation par des électrodes en aluminium varie entre 20 et 70 μm [118].

V.2.2. Effet de l'intensité de courant

La densité de courant est considérée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation [119-121], spécifiquement pour la cinétique d'abattement de la DCO, de la turbidité et de la décoloration. Dans notre cas, le coagulant est produit par dissolution de l'électrode, il est donc indispensable de connaître l'effet de l'intensité du courant appliqué aux bornes de cette dernière [120]. Pour établir l'effet du courant électrique appliqué sur l'élimination du colorant par le procédé EC, nous avons répété les mêmes tests avec différentes intensités de courant (0,15A ; 0,2A ; 0,25A et 0,35A).

La figure V.3 montre la variation du taux de décoloration en fonction du temps et pour différentes intensités du courant appliqué.

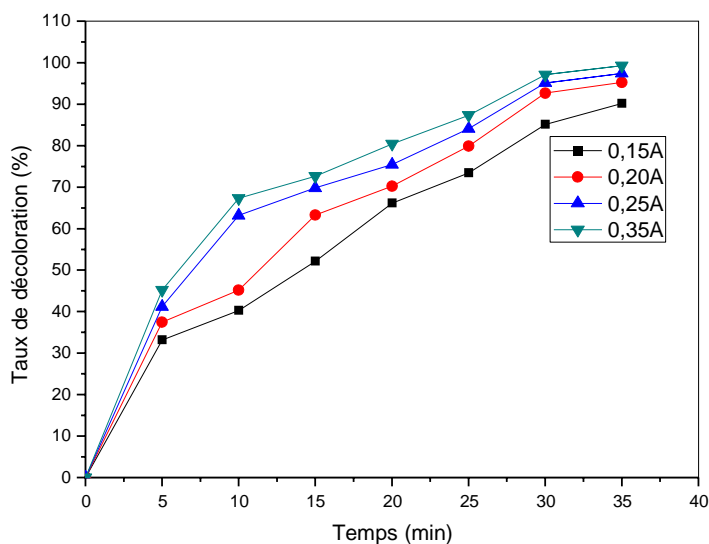


Figure V.3. Variation du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes intensités du courant (Dis=1cm, $[\text{NaCl}]=1\text{g/L}$, $[\text{colorant}]_0=10\text{ mg/L}$, pH=8)

A la lecture des courbes (figure V.3), il apparaît que l'application de valeurs d'intensité de courant ascendantes améliore le taux de décoloration. De même, nous constatons que la

meilleure intensité que nous permettons d'atteindre l'élimination maximale est de l'ordre de 0,25 à 0,35A, et pour des raisons d'économie d'énergie, nous avons choisi l'intensité de 0,25 A. le taux de réduction du colorant correspond à cette intensité est de 97,41 %. Pour expliquer le rôle de l'intensité du courant dans l'élimination des polluants en général, plusieurs chercheurs ont montré qu'aux fortes densités de courant, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, entraînant un taux plus élevé de précipités nécessaires à l'élimination des polluants [122- 124]. De même, à mesure que le niveau de production de bulles de gaz augmente, leurs tailles diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour une excellente performance d'élimination des polluants par flottation de l'hydrogène [125].

V.2.3. Effet de la distance inter-électrode

La distance inter-électrodes est également un paramètre important à déterminer puisqu'elle définit le volume relatif d'électrolyte par unité de surface de l'électrode. Plusieurs chercheurs ont étudié l'impact de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de l'élimination des polluants par EC [126]. Cette distance dépend de la nature des polluants sur la structure des électrodes. Dans cette étude, l'impact de distance a été étudié à quatre distances différentes ; 1, 2, 2.5 et 3 centimètres. Une diminution de l'efficacité du traitement a été observée lorsque l'espace entre les électrodes était augmenté [127, 128]. À partir de la figure V.4, on a remarqué que la meilleure efficacité était d'environ 99,88% à $Dis=1cm$. Les interactions moléculaires entre les ions et les polymères hydroxydes deviennent faibles lorsque la distance dépasse 1cm, ce qui conduit à une moindre efficacité de traitement [129]. Cette diminution d'efficacité se produit probablement parce que les effets électrostatiques dépendent de la distance inter-électrodes, donc lorsque cette distance augmente, le mouvement des ions produits serait plus lent, et ils auront moins de possibilités de s'agréger et de produire des floes d'hydroxyde d'aluminium, qui affectera négativement la cinétique de décoloration [130]. De plus, le dégagement d'hydrogène H_2 à la cathode à faible distance ($Dis =1 cm$) permet au phénomène de flottation d'extraire les floes, ce qui améliorera l'efficacité du traitement [131].

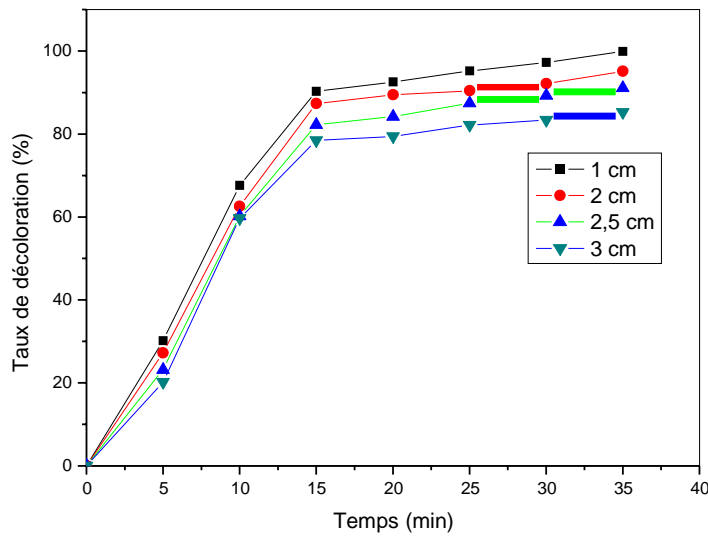


Figure V.4. Effet de la distance inter-électrode sur le taux de décoloration en fonction du temps (Int= 0.25 A, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/ L, pH =8)

V.2.4. Effet de la salinité

L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte dans les procédés d'EC a été étudiée. Dans le cas de l'utilisation d'électrodes en aluminium, plusieurs types d'électrolytes ont été utilisés, tels que NaCl, Na₂SO₄ et CaCl₂... etc. [132].

Souvent, l'utilisation du chlorure de sodium (NaCl) est privilégiée du fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions tels que HCO₃⁻ et SO₄²⁻, en évitant la précipitation du carbonate de calcium contenu dans une eau calcaire, qui pourrait former une couche isolante sur la surface des électrodes et augmenter la résistance de la cellule [133]. Nous avons effectué une série d'essais avec des concentrations différentes en NaCl dont le but de voir son effet sur l'élimination du colorant (taux de décoloration). Les résultats sont présentés dans la figure V.5.

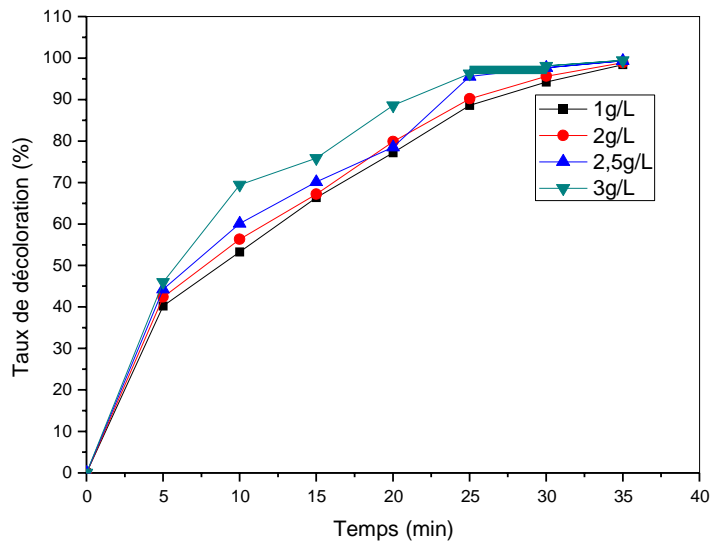


Figure V.5. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes concentrations en NaCl (Int = 0.25 A, Dis = 1cm, [colorant]₀ = 10 mg/L, pH = 8)

D'après la figure V.5, l'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs en NaCl, et après 35 minutes, un rendement de 98,41 % est atteint en opérant avec une salinité de 1 g/L. Le rendement le plus élevé (99,32%) est obtenu en opérant avec une salinité de 2,5 à 3 g/L après 35 minutes. Des effets similaires d'amélioration de l'élimination des polluants en augmentant la conductivité par l'ajout de sel ont été rapportés par différents auteurs [134-138].

V.2.5. Effet de la concentration initiale

Vu la nature synthétique de notre effluent, on a jugé intéressant d'étudier l'effet de la concentration initiale de rouge azucryl sur l'élimination de ce dernier par procédé d'EC. Pour cela, nous avons effectués des essais à des concentrations initiales du Bore de 10 à 50 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.6.

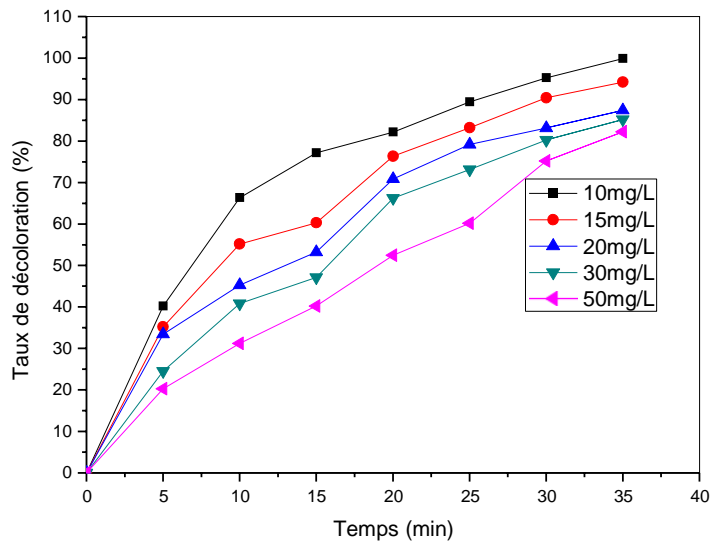


Figure V.6. Elimination du colorant sous l'effet de sa concentration initiale (mg/L) (Int = 0.25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, pH = 8).

A la lecture de ces résultats, on constate que l'efficacité d'élimination du rouge d'azucryl diminue lorsque sa concentration initiale augmente. De plus, on observe que les temps nécessaires pour atteindre des pourcentages d'élimination du Bore de 80 à 85 % sont plus élevés pour les fortes concentrations. Cela est dû au manque d'hydroxyde métallique formé au niveau des électrodes, qui vont coaguler le colorant [139, 140].

V.2.6. Effet de la nature des électrodes

Il a été établi que la nature de l'électrode joue un rôle important dans le processus électrolytique [141, 142]. Dans notre étude, nous avons testé l'effet de deux types d'électrodes : l'aluminium recyclé (de canette) et l'aluminium non recyclé. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure V.7.

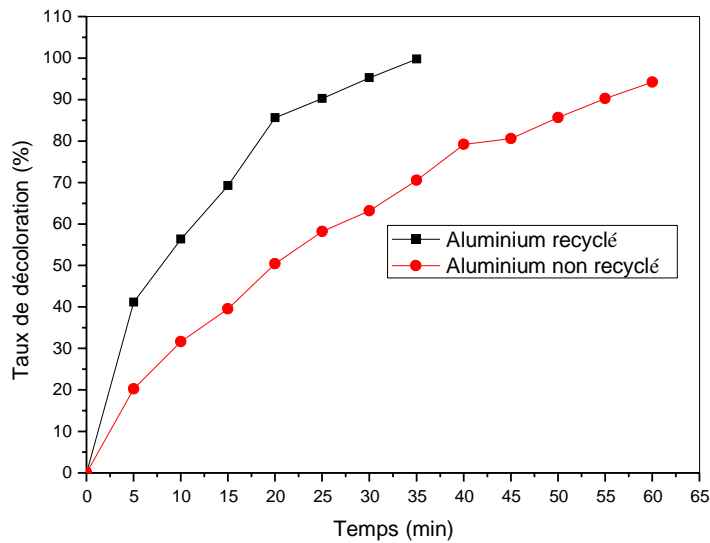


Figure V.7. Variation du taux de décoloration avec le temps pour deux types d'Aluminium

(Int = 0.25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L, pH = 8)

Selon la figure V.7, il apparaît clairement que l'aluminium recyclé favorise mieux l'élimination du colorant par procédé EC par rapport au l'Aluminium non recyclé. Les rendements optimaux à 35 min sont 99.76% (aluminium recyclé) et 94.16% (aluminium non recyclé) à t = 60 min.

V.3. Modélisation du procédé d'EC 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 [126].

V.3.1. Caractéristiques du problème

Le tableau V.1 montre clairement les caractéristiques de ce problème avec un nombre de 8 expériences.

Tableau V.1. Caractéristiques du problème

Objectif de l'étude	Etude des effets et des interactions
Nombre de variables	3
Nombre d'expériences	8
Nombre des coefficients	8
Nombre de réponses	2

V.3.2. Choix des paramètres

Une analyse bibliographique sur l'électrocoagulation utilisant des électrodes en Aluminium montre que nombreux facteurs ont été influencés sur le taux de décoloration et le taux d'élimination de la turbidité tels que le pH, la distance, la conductivité électrique, l'intensité du courant, le nombre et la nature des électrodes. Les paramètres les plus variées sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.2. Les paramètres choisis

Paramètres	Notation	Unité	Domaine
pH initial de la solution	pH	-	5-10
Distance	Dis	cm	1-3
Intensité	Int	A	0.15-0.35
Réponses étudiées (%)	$Y = \frac{\text{Absorbance initiale} - \text{Absorbance finale}}{\text{Absorbance initiale}} \times 100$		
	$Y = \frac{\text{Turbidité initiale} - \text{Turbidité finale}}{\text{Turbidité initiale}} \times 100$		

V.3.3. Modélisation du taux de décoloration

Le tableau V.3 résume les différents modèles mathématiques pour des temps variés concernant le taux de décoloration.

Tableau V.3 Modélisation du taux de décoloration

Temps (min)	Modèle	R ² %
10 min	$Y_{(\hat{a} t=10\text{min})} = 37,219 + 9,806 \text{ pH} - 7,836 \text{ Dis} + 1,059 \text{ Int} - 6,699 \text{ pH*Dis} + 2,456 \text{ pH*Int} + 1,764 \text{ Dis*Int}$	99.98
15min	$Y_{(\hat{a} t=15\text{min})} = 55,84 + 13,45 \text{ pH} - 5,59 \text{ Dis} - 5,72 \text{ Int} - 11,79 \text{ pH*Dis} + 5,01 \text{ pH*Int} - 3,94 \text{ Dis*Int}$	93.11
20 min	$Y_{(\hat{a} t=20\text{min})} = 67,49 + 20,52 \text{ pH} - 0,67 \text{ Dis} - 4,45 \text{ Int} - 4,78 \text{ pH*Dis} + 2,87 \text{ pH*Int} - 2,19 \text{ Dis*Int}$	97.38
25 min	$Y_{(\hat{a} t=25\text{min})} = 73,68 + 18,88 \text{ pH} + 1,00 \text{ Dis} - 3,76 \text{ Int} - 3,08 \text{ pH*Dis} + 2,75 \text{ pH*Int} - 0,31 \text{ Dis*Int}$	98.82
35 min	$Y_{(\hat{a} t=35\text{min})} = 89,59 + 8,92 \text{ pH} - 0,72 \text{ Dis} - 0,15 \text{ Int} + 0,18 \text{ pH*Dis} - 0,27 \text{ pH*Int} - 1,57 \text{ Dis*Int}$	95.94

•Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (tableau 4), montre les valeurs de P des effets principaux et des interactions pour le taux de décoloration à t = 30min. Ces valeurs indiquent que le modèle est significatif. C'est-à-dire au moins un facteur a un effet significatif sur la réponse.

Tableau V.4. L'analyse de la variance pour le taux de décoloration à t = 35min

Les facteurs	P-value (Valeur de P)	Signification
pH	0.000	Significatif
Dis	0.02	Significatif
Int	0.124	Non significatif
pH-Dis	0.563	Non significative
pH-Int	0.001	Significative
Dis-Int	0.003	Significative

Les p-values que vous avez fournies sont des indicateurs de l'importance statistique des facteurs et des interactions dans votre modèle de plan d'expériences.

- pH (P=0.000) :
 - La p-value très proche de zéro (P=0.000) indique que le facteur pH a une influence significative sur le taux de décoloration. En d'autres termes, les variations dans le pH ont un impact statistiquement significatif sur le processus de décoloration.
- Distance (P=0.02)
 - La p-value de 0.02 indique que le facteur Distance a également une influence significative, bien que légèrement moins forte que le pH. Les variations dans la distance ont un impact statistiquement significatif sur le taux de décoloration, mais moins prononcé que le pH.
- Intensité (P=0.124)
 - La p-value de 0.124 indique que le facteur Intensité a une influence, mais elle n'est pas statistiquement significative à un niveau de confiance traditionnel de 0,05. Cependant, il pourrait y avoir une tendance vers la signification, et cela pourrait dépendre du seuil de confiance que vous choisissez.
- Interaction pH-Distance (P=0.563)
 - La p-value élevée de 0.563 indique que l'interaction entre pH et Distance n'est pas statistiquement significative. Les variations conjointes de pH et de Distance n'ont pas d'effet significatif sur le taux de décoloration.
- Interaction pH-Intensité (P=0.01)
 - La p-value de 0.01 indique que l'interaction entre pH et Intensité est statistiquement significative. Les variations conjointes de pH et d'Intensité ont un impact statistiquement significatif sur le taux de décoloration.
- Interaction Distance-Intensité (P=0.03)
 - La p-value de 0.03 indique que l'interaction entre Distance et Intensité est statistiquement significative. Les variations conjointes de Distance et d'Intensité ont un impact statistiquement significatif sur le taux de décoloration.

V.3.3.1. Diagrammes factoriels

Pour chaque temps, les graphiques des effets et des interactions pour les différents paramètres sont présentés.

- À $t=10\text{min}$:

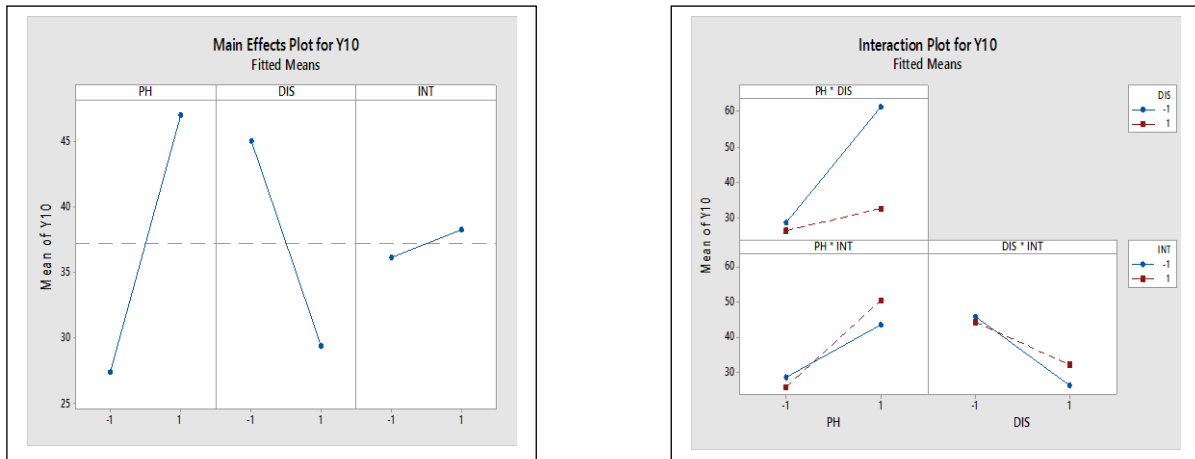


Figure V.8. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour $t = 10$ min concernant la modélisation du taux de décoloration

D'après la figure V.8, on voit sur le graphique des effets principaux que le pH initial et l'intensité ont un effet positif sur le taux de décoloration, mais la distance a un effet négatif. Les effets d'interaction sont des interactions très fortes entre (pH-Intensité), (Distance Intensité), et une forte interaction entre (pH-Distance).

- À $t=15\text{min}$:

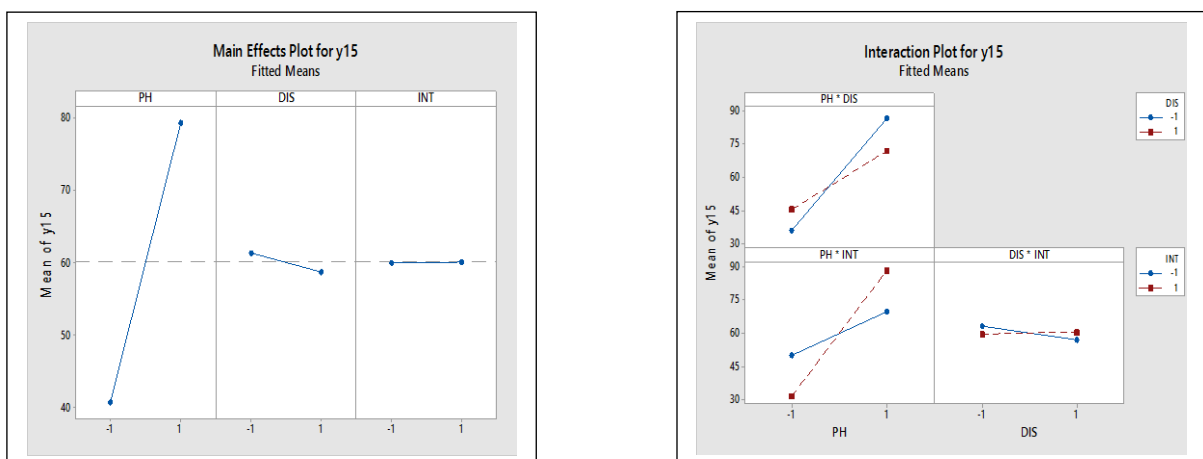


Figure V.9. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour $t = 15$ min concernant la modélisation du taux de décoloration

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'aluminium issu de canettes recyclées

D'après la figure V.9, on peut voir dans le graphique des effets principaux que le pH initial a un effet positif, la distance a un effet négatif et l'intensité n'a aucun effet sur le taux de décoloration. Les interactions des effets sont des interactions très fortes entre (pH-Intensité), (Distance Intensité) et (pH-Distance).

- À $t=20$ min :

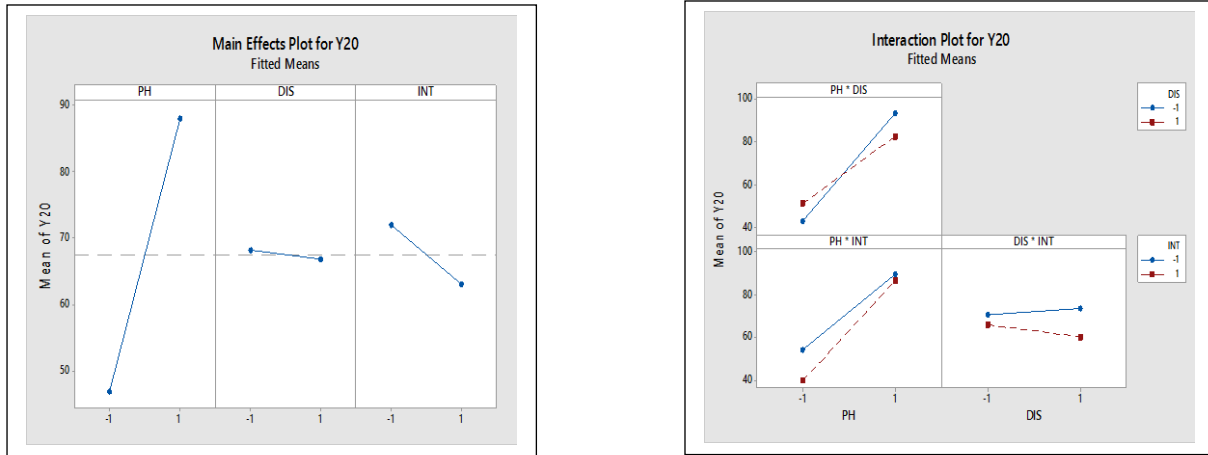


Figure V.10. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour $t = 20$ min concernant la modélisation du taux de décoloration

D'après la figure V.10, on peut voir sur le graphique des effets principaux que le pH initial a un effet positif, la distance a un effet nul, et l'intensité a un effet négatif sur le taux de décoloration, et pour les interactions des effets : Interactions très fortes entre (pH-Intensité), (pH-Distance) et interaction forte entre (Distance Intensité).

- À $t=25$ min :

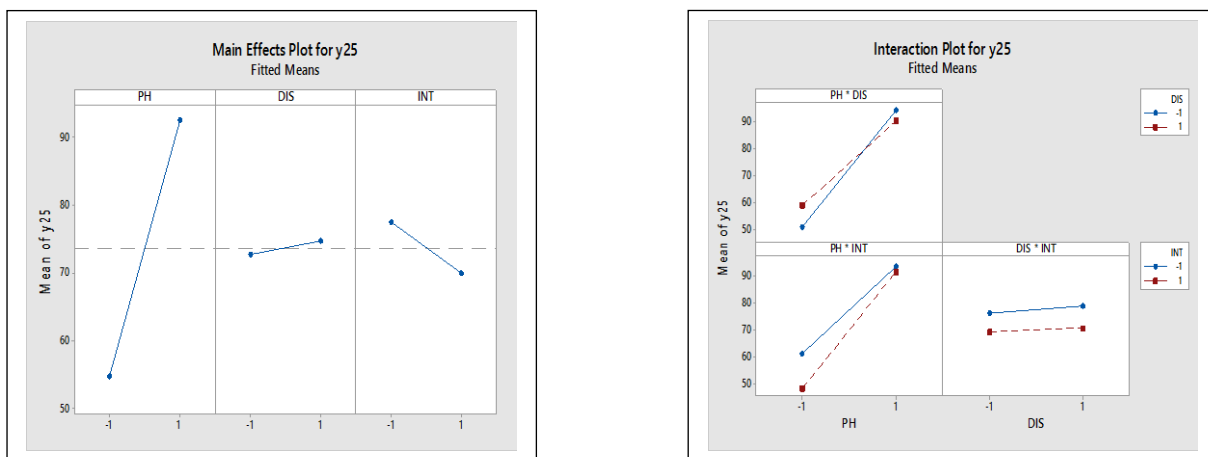


Figure V.11. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour $t = 25$ min concernant la modélisation du taux de décoloration

D'après la figure V.11, on peut voir sur le graphique des effets principaux que le pH initial a

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'aluminium issu de canettes recyclées

un effet positif, la distance a un effet positif et l'intensité a un effet négatif sur le taux de décoloration. Les interactions des effets sont des interactions très fortes entre (pH-Intensité) et (pH-Distance) et des interactions négligeables entre (Distance Intensité).

- À $t=35$ min :

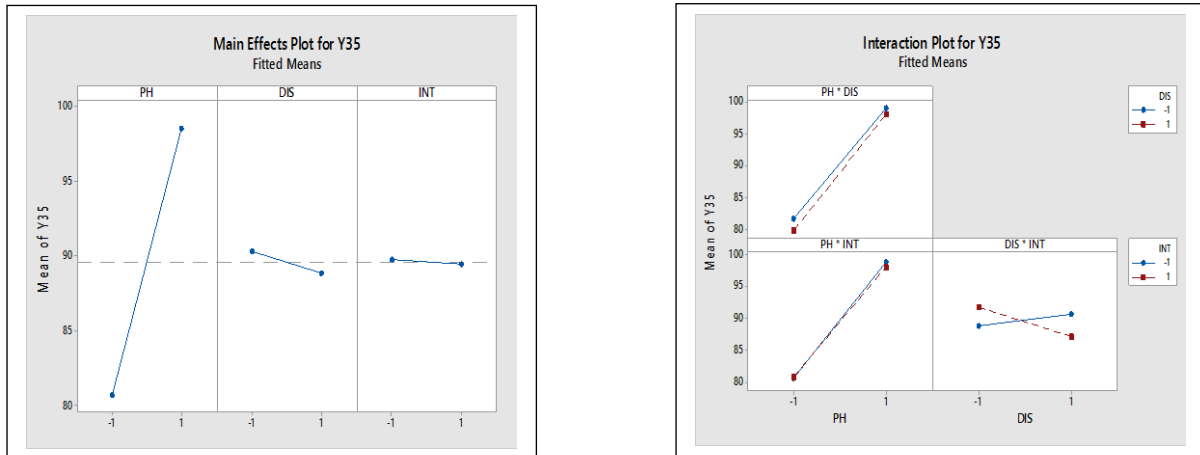


Figure V.12. Graphique des effets principaux et des interactions entre les paramètres pour $t = 35$ min concernant la modélisation du taux de décoloration

D'après la figure V.12, on peut voir sur le graphique des effets principaux que le pH initial a un effet positif, la distance a un effet négatif et l'intensité n'a aucun effet sur le taux de décoloration. Les interactions des effets sont des interactions négligeables entre (pH-Distance) et des interactions très fortes entre (Distance-Intensité) et (pH-Intensité).

V.3.3.2. Résultats calculés par les modèles mathématiques pour le taux de décoloration

Les résultats calculés selon les modèles mathématiques obtenus dans le cas de l'EC sont présentés dans cette partie, une étude comparative entre les résultats expérimentaux et calculés sont aussi exposés.

- **Effet du pH sur le taux de décoloration**

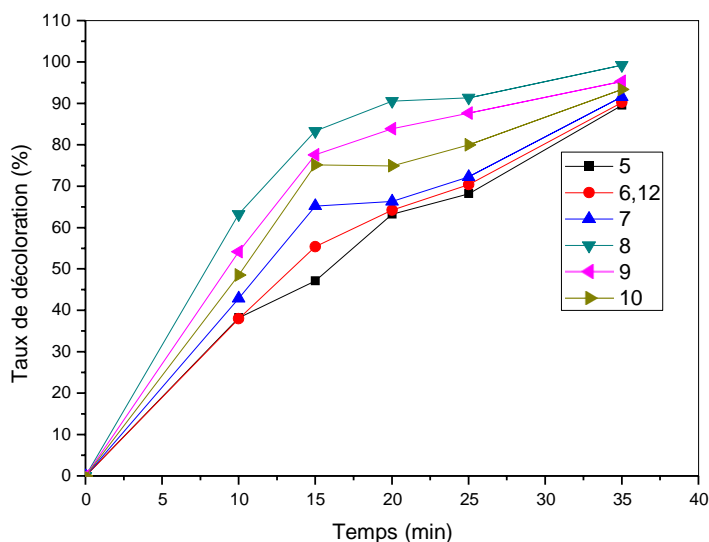


Figure V.13. Evolution du taux de décoloration avec le temps pour différents pH
(Int = 0.25 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L)

A la lecture de ces graphiques (figure V.13), le taux de décoloration augmente en fonction du temps, et un pH basique donne les meilleurs rendements, comme on le constate dans l'expérience.

➤ **Effet de la distance entre électrodes sur le taux de décoloration**

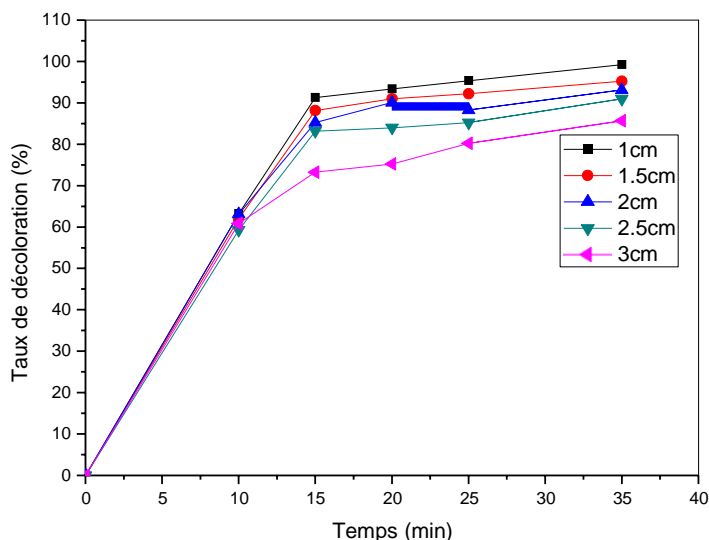


Figure V.14. Evolution du taux de décoloration en fonction du temps pour différentes distances inter-électrode (Int = 0.25 A, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L, pH = 8)

Il a été constaté d'après la figure V.14 que le taux de décoloration augmente toujours avec le temps, et la distance optimale est égale à 1 cm.

➤ **Effet de l'intensité du courant sur le taux de décoloration**

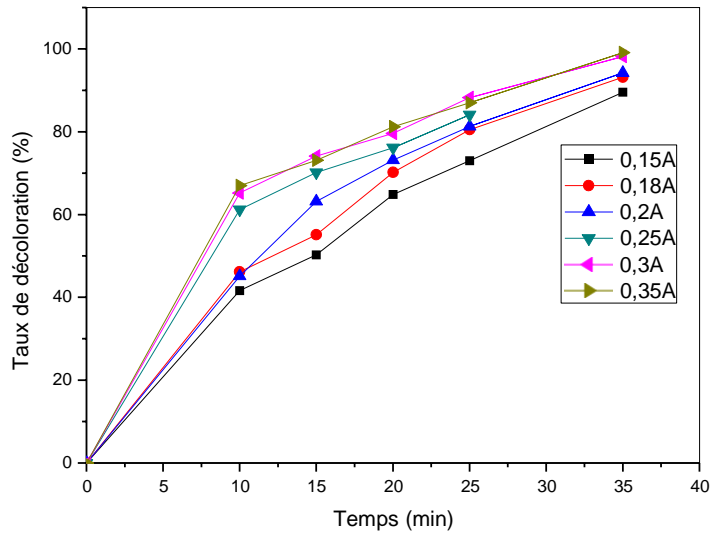


Figure V.15. Evolution du taux de décoloration sous l'effet de l'intensité du courant (A) en fonction du temps (Dis=1 cm, [NaCl]=1 g/L, [colorant]₀=10 mg/L, pH=8)

A la lecture des courbes (figure V.15), il apparaît que l'application de valeurs d'intensité de courant ascendantes améliore le taux de décoloration, comme on le constate dans l'expérience.

V.3.4. Modélisation du Taux d'élimination de la turbidité :

Il est à signaler que pour chaque temps une équation a été présentée, le tableau V.5 résume les différents modèles mathématiques pour des temps variés.

Tableau V.5. Modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Temps (min)	Modèle	R ² (%)
10	Y TUR 10 = 14,250 + 1,188 X1 - 1,000 X2 - 0,125 X3 - 0,438 X1*X2 + 0,312 X1*X3 + 0,625 X2*X3	98.88
15	Y TUR 15 = 51,730 + 3,188 X1 - 2,100 X2 - 0,472 X3 - 0,378 X1*X2 + 0,855 X1*X3 + 1,107 X2*X3	99.50
20	Y TUR 20 = 82,556 + 4,894 X1 - 0,756 X2 + 2,181 X3 - 0,294 X1*X2 - 4,231 X1*X3 + 1,119 X2*X3	99.77

30	$Y_{TUR\ 30} = 90,339 + 1,391 X_1 - 1,181 X_2 - 0,164 X_3 - 0,454 X_1 * X_2 + 0,274 X_1 * X_3 + 0,606 X_2 * X_3$	96.89
35	$Y_{TUR\ 35} = 96,263 + 1,680 X_1 - 1,350 X_2 - 0,435 X_3 + 0,187 X_1 * X_2 + 0,267 X_1 * X_3 + 0,402 X_2 * X_3$	99.18

Avec Y TUR 35 est la réponse de la turbidité à 35 min

• **Analyse de la variance (ANOVA)**

Tableau V.6. L'analyse de la variance pour le taux d'élimination de la turbidité à t = 35min

Les facteurs	P-value (Valeur de P)	Signification
pH	0.001	Significatif
Dis	0.003	Significatif
Int	0.042	Significatif
pH-Dis	0.631	Non significative
pH-Int	0.002	Significative
Dis-Int	0.001	Significative

Les p-values que vous avez fournies sont des mesures de l'importance statistique des facteurs et des interactions dans votre modèle de plan d'expériences pour le traitement de la turbidité par EC.

- pH (P=0.001)

- La p-value très basse de 0.001 pour le pH indique que le pH a un impact significatif sur le taux d'élimination de la turbidité. Les variations dans le pH ont un effet statistiquement significatif sur l'efficacité du traitement par EC.

- Distance (P=0.03)

- La p-value de 0.03 pour la Distance indique que la distance a un effet significatif, mais légèrement moins prononcé que le pH, sur le taux d'élimination de la turbidité. Les variations dans la distance entre les composants du système de traitement ont un impact statistiquement significatif.

- Intensité (P=0.042)

- La p-value de 0.042 pour l'Intensité indique que l'intensité a un effet significatif, bien que légèrement moins fort que le pH et la Distance, sur le taux d'élimination de la turbidité. Les variations dans l'intensité du traitement par EC ont un impact statistiquement significatif.

- Interaction : pH-Distance (P=0.631)

- La p-value élevée de 0.631 pour l'interaction pH-Distance indique que cette interaction n'est pas statistiquement significative. Les variations simultanées de pH et de Distance n'ont pas d'effet significatif sur le taux d'élimination de la turbidité.

- Interaction : pH-Intensité (P=0.02)

- La p-value de 0.02 pour l'interaction pH-Intensité indique que cette interaction est statistiquement significative. Les variations simultanées de pH et d'Intensité ont un impact statistiquement significatif sur le taux d'élimination de la turbidité.

- Interaction : Distance-Intensité (P=0.001)

- La p-value très basse de 0.001 pour l'interaction Distance-Intensité indique que cette interaction est hautement significative. Les variations simultanées de Distance et d'Intensité ont un impact très significatif sur le taux d'élimination de la turbidité.

➤ **Diagrammes factoriels :**

- Pour chaque temps, on a présenté les graphiques des effets principaux et des interactions pour les différents paramètres. Pour $t = 10\text{min}$:

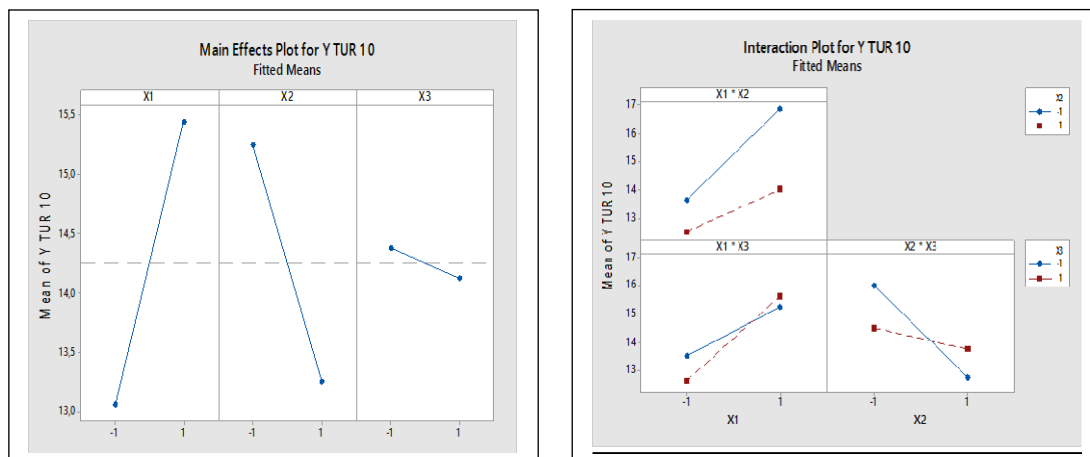


Figure V.16. Graphique des effets principaux et des interactions pour $t=10$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Les discussions des figures précédentes (figure V.16) sont regroupées dans le tableau V.7 suivant :

Tableau V.7. Discussions des résultats obtenus pour $t = 10\text{min}$ concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Principaux facteurs			Interactions		
$\text{pH}_{\text{initial}}$	Distance	Intensité	$\text{pH} - \text{Distance}$	$\text{pH} - \text{Intensité}$	Distance - Intensité
Effet positif sur le taux d'élimination de la turbidité $\text{pH}_{\text{initial}}$ augmente \leftrightarrow taux d'élimination de la turbidité augmente	Effet négatif sur le taux d'élimination de la turbidité $\text{pH}_{\text{initial}}$ diminue \leftrightarrow taux d'élimination de la turbidité diminue.	Effet négatif	Faible interaction	Très forte interaction	

- Pour t=15 min :

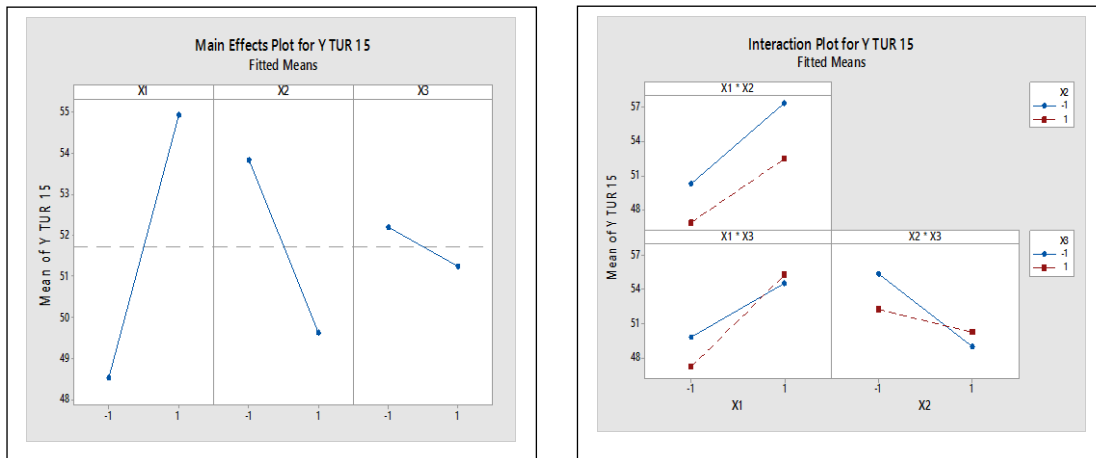


Figure V.17. Graphique des effets principaux et des interactions pour t=15 min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Les discussions des figures précédentes (figure V.17) sont regroupées dans le tableau V.8. suivant :

Tableau V.8. Discussions des résultats obtenus pour t = 15min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Principaux facteurs			Interactions		
pH _{initial}	Distance	Intensité	pH - Distance	pH - Intensité	Distance – Intensité
Effet positif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} augmente ↔ taux d'élimination de la turbidité augmente	Effet négatif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} diminue ↔ taux d'élimination de la turbidité diminue.	Effet négatif	Interaction négligeable	Très forte interaction	

- Pour $t=20$ min :

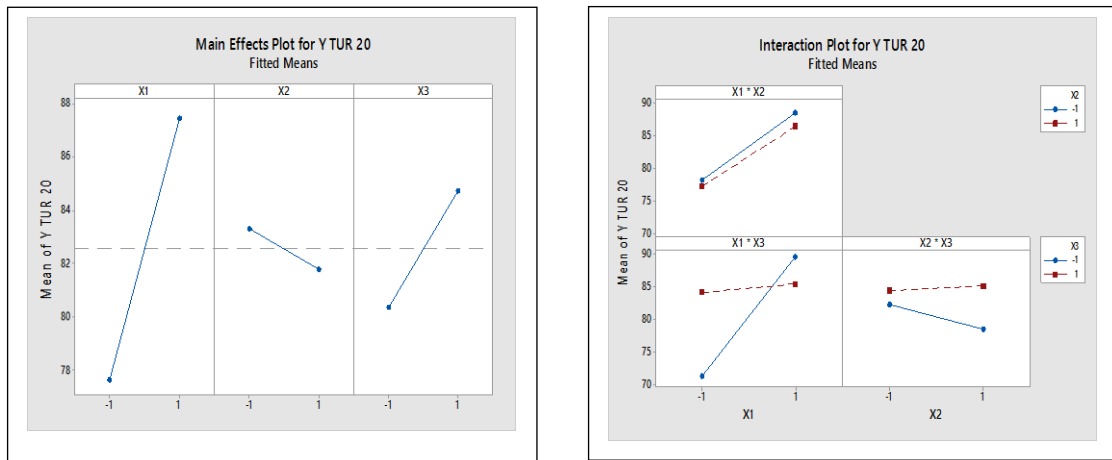


Figure V.18. Graphique des effets principaux et des interactions pour $t= 20$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Les discussions des figures précédentes (figure V.18) sont regroupées dans le tableau V.9. suivant :

Tableau V.9. Discussions des résultats obtenus pour $t = 20$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Principaux facteurs			Interactions		
pH _{initial}	Distance	Intensité	pH -Distance	pH - Intensité	Distance - Intensité
Effet positif sur le taux d'élimination da turbidité	Effet négatif sur le taux d'élimination da turbidité				
pH _{initial} augmente ↔	pH _{initial} diminue ↔	Effet Positif	Forte interaction	Très forte interaction	Forte interaction
taux d'élimination de la turbidité augmente	taux d'élimination de la turbidité diminue				

- Pour $t=30$ min :

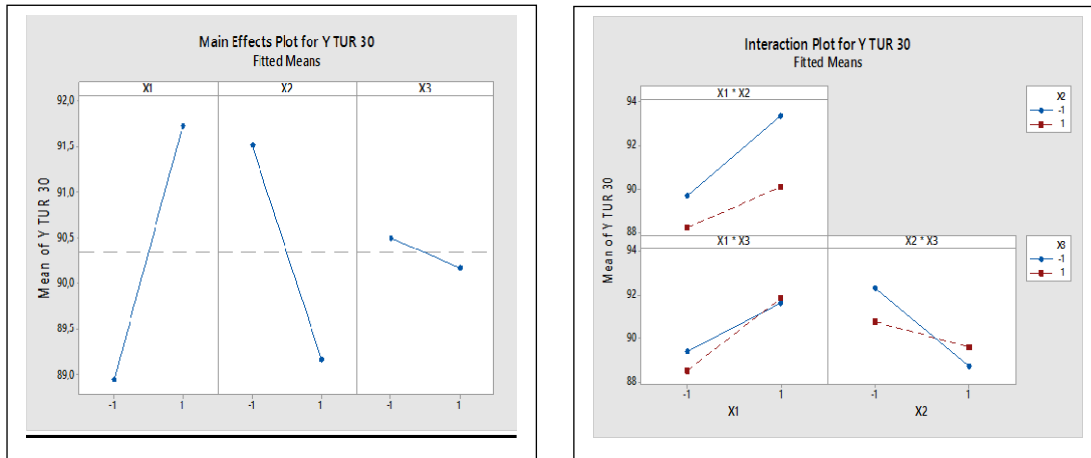


Figure V.19. Graphique des effets principaux et des interactions pour $t=30$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Le tableau V.10 suivant regroupe les discussions des figures précédentes (figure V.19) :

Tableau V.10. Discussions des résultats obtenus pour $t=30$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Principaux facteurs			Interactions		
pH _{initial}	Distance	Intensité	pH - Distance	pH - Intensité	Distance - Intensité
Effet positif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} augmente ↔ taux d'élimination de la turbidité augmente	Effet négatif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} diminue ↔ taux d'élimination de la turbidité diminue	Effet négatif	Forte interaction	Très forte interaction	

- Pour $t=35$ min :

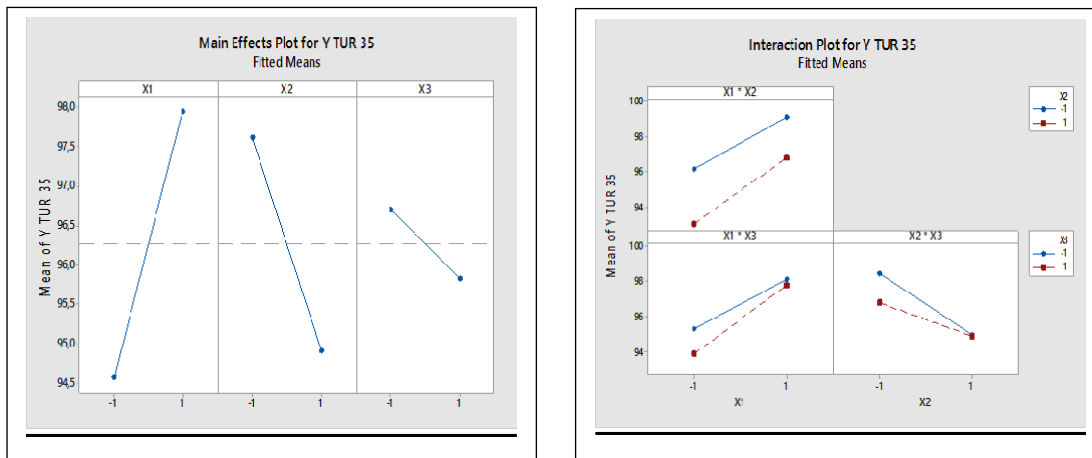


Figure V.20. Graphique des effets principaux et des interactions entre pour $t=35$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Le tableau V.11 suivant regroupe les discussions des figures précédentes (figure V.20) :

Tableau V.11. Discussions des résultats obtenus pour $t = 35$ min concernant la modélisation du taux d'élimination de la turbidité

Principaux facteurs			Interactions		
pH _{initial}	Distance	Intensité	pH - Distance	pH - Intensité	Distance - Intensité
Effet positif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} augmente ↔ taux d'élimination de la turbidité augmente	Effet négatif sur le taux d'élimination de la turbidité pH _{initial} diminue ↔ taux d'élimination de la turbidité diminue	Effet négatif	Interaction négligeable	Très forte interaction	

V.3.4.1. Résultats calculés par les modèles mathématiques pour le l'abattement de la turbidité

➤ Effet du pH sur le taux d'élimination de la turbidité

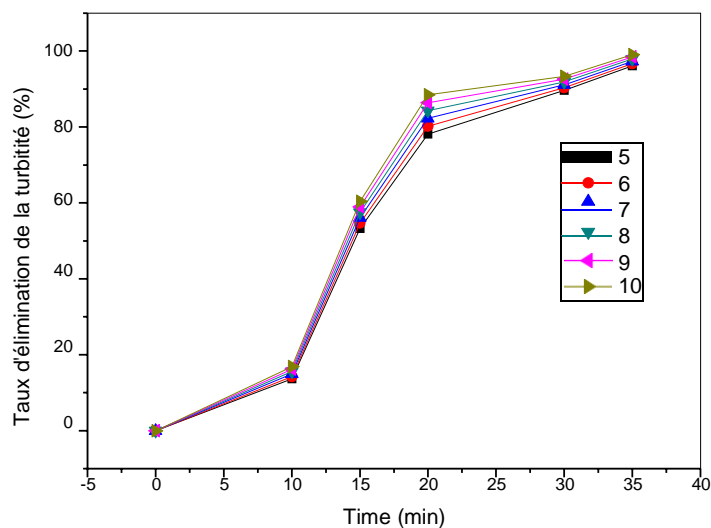


Figure V.21. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet du pH initial
(Int= 0.15 A, Dis = 1 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 10 mg/L)

La figure V.21 montre toujours une augmentation d'abattement de la turbidité en fonction du pH, les pH basiques donnent les meilleurs rendements.

➤ **Effet de la distance inter-électrodes sur le taux d'élimination de la turbidité**

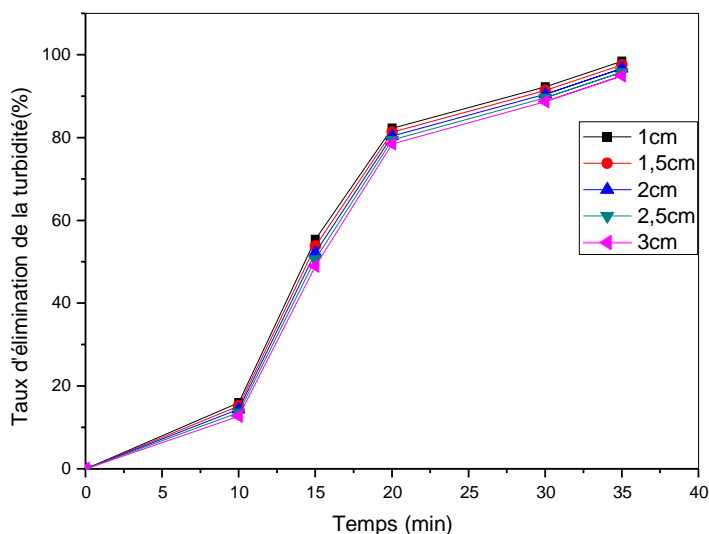


Figure V.22. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet de la distance inter-électrodes ($I_{int} = 0.15 \text{ A}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$, $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$)

Les figures (V.21) et (V.22) montrent que le taux d'élimination de la turbidité augmente avec le temps, et la distance entre électrodes ne présente pas beaucoup d'effets sur l'élimination de la turbidité.

➤ **Effet de l'intensité du courant sur le taux d'élimination de la turbidité**

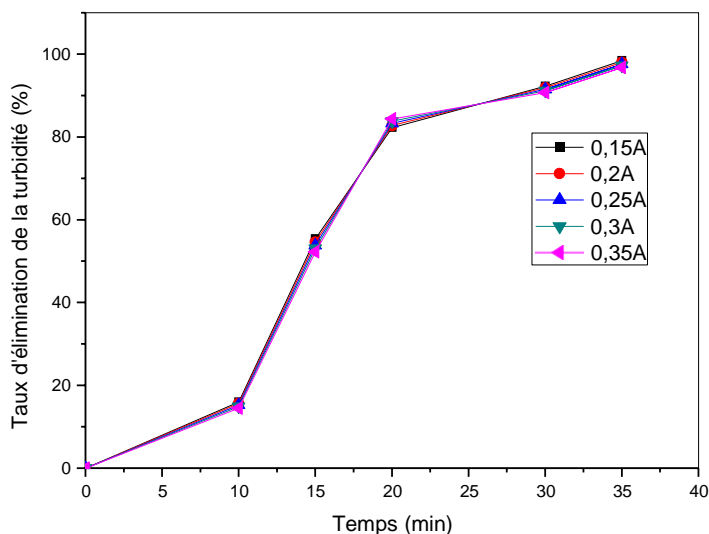


Figure V.23. Evolution du taux d'élimination de la turbidité sous l'effet de l'intensité du courant ($Dis = 1 \text{ cm}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g/L}$, $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$)

Le taux d'élimination de la turbidité augmente avec le temps pour différentes intensités de courant appliquées, ces dernières ne présentent qu'un faible effet sur l'élimination du colorant par EC.

V.4. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés par les modèles mathématiques d'EC

Afin de valider les modèles obtenus, une étude comparative entre les résultats expérimentaux et calculés a été réalisée, pour quelques paramètres, concernant les taux de décoloration et les taux d'abattement de la turbidité.

- **Effet de pH**

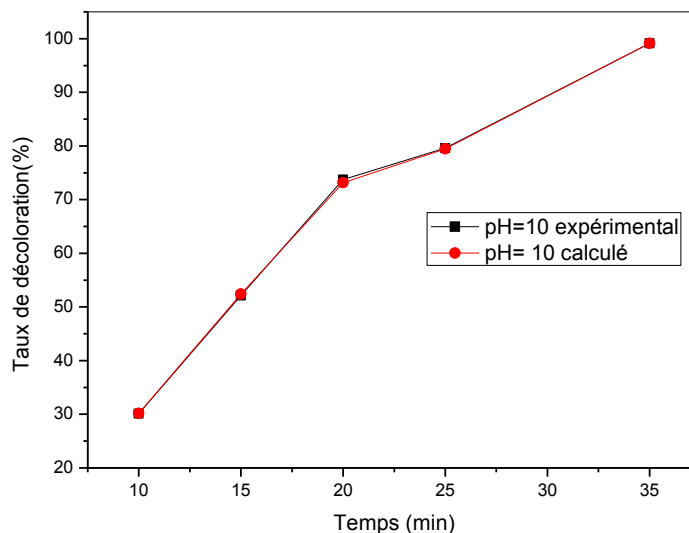


Figure V.24. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour le pH de 10 du taux de décoloration (Int=0.15A, Dis=1 cm, [NaCl]=1g/L, [colorant]₀=10 mg/L)

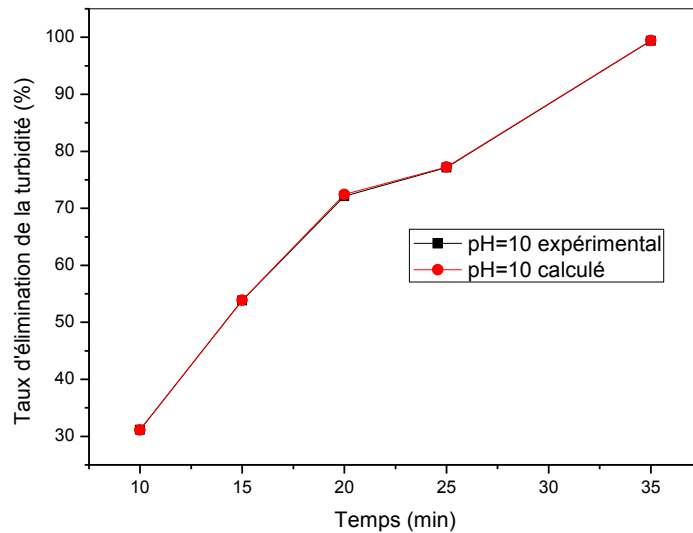


Figure V.25. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour le pH de 10 du taux d'élimination de la turbidité ($Int=0.15A$, $Dis=1\text{ cm}$, $[NaCl]=1\text{ g/L}$, $[colorant]_0=10\text{ mg/L}$)

- **Effet de l'intensité de courant**

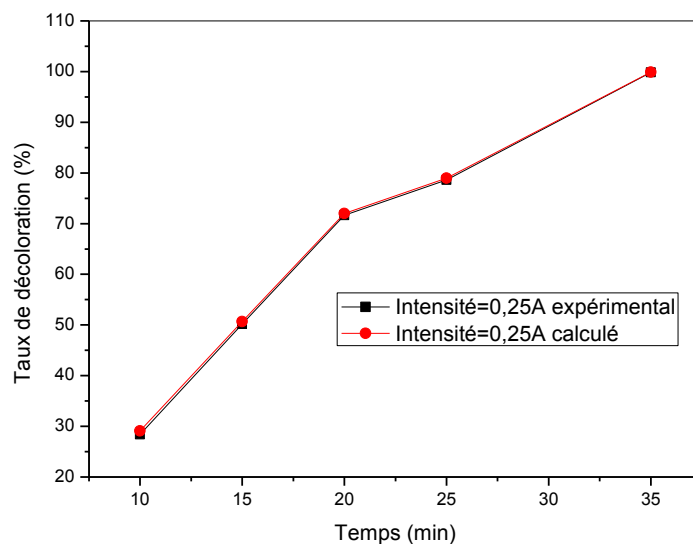


Figure V.26. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour l'intensité de 0.15A du taux de décoloration ($Dis=1\text{ cm}$, $[NaCl]=1\text{ g/L}$, $[colorant]_0=10\text{ mg/L}$, $pH=8$).

- **Effet de la distance entre les électrodes**

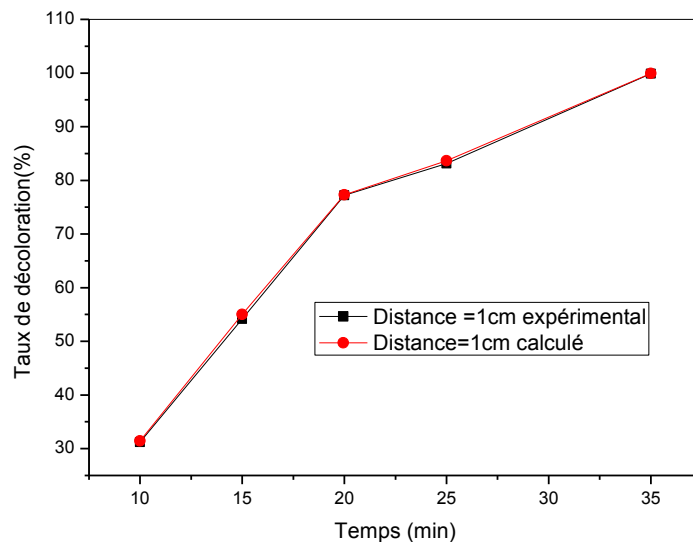


Figure V.27. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés pour la distance inter-électrodes de 1cm du taux de décoloration (Int=0.25A, [NaCl]=1g/L, [colorant]₀=10 mg/L, pH=8)

L'ensemble des courbes présentées dans les figures (V.24-25-26-27) montrent une bonne convergence entre les résultats obtenus expérimentalement et par calcul, et cela pour différents paramètres étudiés ; la majorité des points sont superposés, ce qui montre que nos modèles obtenus peuvent être appliqués dans les procédés d'EC.

V.5. La consommation énergétique est le coût de traitement pour l'EC

Dans cette partie, on a essayé d'estimer le coût du traitement par le procédé d'électrocoagulation, après 60 minutes d'électrolyse avec des électrodes en aluminium non recyclé et 35 min des électrodes en canettes, on a calculé la consommation électrique et le coût de traitement pour différentes intensités de courant appliquées. Le Coût opérationnel C_0 est donné par la formule suivante [143] :

$$C_0 = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{Al}^{3+}(\text{électrode})} \quad (\text{V-3})$$

Chapitre V : Etude expérimentale et modélisation par le plan factoriel complet de l'élimination du colorant « rouge azucryl » par électrocoagulation à l'aide d'aluminium issu de canettes recyclées

Où :

a et b sont des ratios concernant le prix de l'énergie du marché algérien de l'année 2022.

$C_{\text{énergie}}$: Consommation énergétique

$C_{\text{Al}^{3+}}$ (électrode) : Consommation en aluminium

Ils sont de l'ordre de : $a = 1.904 \text{ DA/kWh}$ [144]

Et $b = 250 \text{ DA/kg}$ (aluminium recyclé)

$B = 1500 \text{ DA/kg}$ (aluminium non recyclé)

La valeur de la consommation énergétique en fonction de l'eau traitée est calculée selon l'expression suivante [155] :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (\text{V-4})$$

Où U est la tension appliquée (V), I est le courant (A), t est le temps d'électrolyse (h) et V le volume (m^3) d'eau traitée au temps d'électrolyse optimal.

La valeur de la consommation en aluminium aux électrodes est calculée selon la loi de Faradays suivante [145] :

$$C_{\text{Al}^{3+}(\text{électrode})} = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F \cdot V} \quad (\text{V-5})$$

Où I est l'intensité du courant appliqué (A), t est le temps d'électrolyse (s), M est la masse moléculaire de l'aluminium (26.98g/mol), Z est le nombre d'électrons transférés ($Z=3$), F est la constante de Faradays (96487 C/mol) et V est le volume (m^3) de solution du réacteur.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V.12. Etude du coût de l'EC

			Aluminium non recyclé (60 min)		Aluminium recyclé (des canettes) (35min)	
Expériences	I (A)	Voltage (V)	Energie consommée (Kwh/m ³)	Coût Total (DA/m ³)	Energie consommée (Kwh/m ³)	Coût Total (DA/m ³)
EXP 1	0,15	2.9	$2,18 \cdot 10^{-1}$	1,36	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$2,95 \cdot 10^{-1}$
EXP 2	0,20	3.1	$3,1 \cdot 10^{-1}$	2,28	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$4,40 \cdot 10^{-1}$
EXP 3	0,25	3.7	$4,63010^{-1}$	3,52	$2,70 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-1}$
EXP 4	0,35	3.9	$6,83 \cdot 10^{-1}$	6,47	$4,19 \cdot 10^{-1}$	$7,09 \cdot 10^{-1}$

D'après les coûts du traitement par électrocoagulation, on remarque que ce dernier augmente avec l'intensité du courant. D'autre part on peut considérer que pour une intensité de 0.25A (intensité optimale), le coût de traitement est de 3.52 DA ($2.4 \cdot 10^{-5}$ \$) /m³ d'eau traitée (pour l'Aluminium non recyclé), et de $6.63 \cdot 10^{-1}$ DA ($4.4 \cdot 10^{-6}$ \$) /m³ d'eau traitée (pour l'Aluminium recyclé) On peut conclure que le procédé d'électrocoagulation est très économique.

V.6. Conclusion

Les résultats expérimentaux pour l'électrocoagulation nous permettent de dire que l'application de ce procédé donne des rendements de décoloration (%) très satisfaisants, un rendement de 99,76 % pour un temps de traitement de 35 min, un pH initial de 8, l'intensité de 0,25 A, et la distance 1cm est obtenue pour les électrodes des canettes recyclées ; et un rendement de 94,16 % est obtenu pour les électrodes non recyclées pendant une durée de 60 min. Et d'un point de vue économique, à travers les résultats que nous avons obtenus, on peut dire que l'électrocoagulation est une technique très économique puisque le prix du traitement pour les électrodes recyclées est de $6,63 \cdot 10^{-1}$ DA ($4,4 \cdot 10^{-6}$ \$) /m³ d'eau traitée pour l'intensité de 0,25A. Les modèles obtenus par le plan expérimental représentent bien les résultats expérimentaux. Cependant, toutes les canettes ne sont pas récupérées et recyclées en Algérie, il est donc important d'encourager la récupération et le recyclage total de toutes les canettes consommées.

VI.1. Introduction

Dans la présente étude, le procédé d'électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium recyclé (des canettes) a été appliqué pour l'élimination d'un colorant "poly noire" (PN) et pour le traitement d'un effluent textile réel. L'effet des principaux paramètres de fonctionnement tels que le pH, la concentration, la dissolution des électrodes et la tension, effet de la surface immergée et types des électrodes, effet de la géométrie de réacteur et des électrodes ont été étudié pour l'efficacité de l'élimination de la couleur. Les principaux objectifs de ce travail sont : l'optimisation de l'efficacité de ces traitements et l'étude de différents effets et interactions des variables sur les réponses choisies en utilisant la méthodologie de surfaces de réponse (RSM). Une modélisation du plan central composite (CCD) a été réalisée, les paramètres considérés sont le pH (5 à 10), la distance entre les électrodes (2 à 6cm), l'intensité du courant (0,20 à 0,40A) pour le traitement d'un volume de 2 litres. Le traitement des résultats a été réalisé par logiciel « MINITAB 17 ».

VI.2. L'effet des principaux paramètres

VI.2.1. Effet du pH initial

Dans le traitement des eaux usées par électrocoagulation, le pH joue un rôle très important dans la détermination de l'efficacité du traitement [40]. Par conséquent, des expériences ont été conçues pour déterminer le pH optimal des eaux usées textiles synthétiques permettant un taux de décoloration maximal. L'effet du pH sur l'efficacité du traitement a été examiné en modifiant le pH initial de 5 à 10 (intensité du courant = 0,28 A, distance inter électrodes = 1,2 cm, temps de réaction = 60min) et en gardant tous les autres paramètres constants.

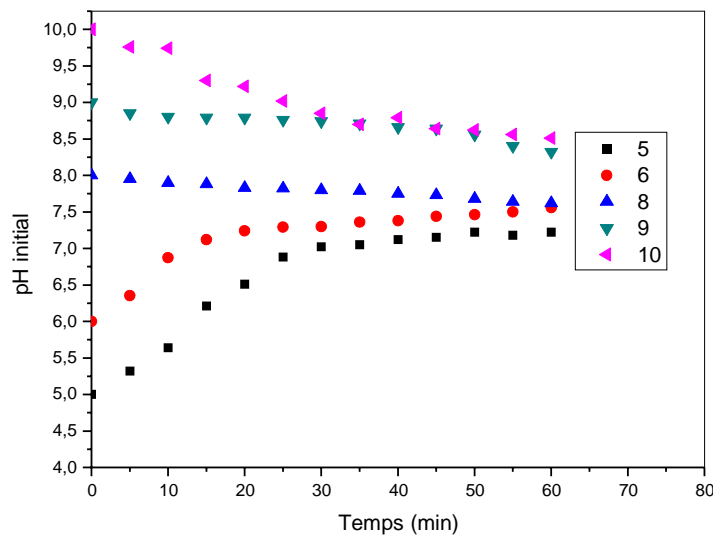


Figure VI.1. Évolution du pH au cours de l'électrocoagulation, pour différentes valeurs de pH en fonction du temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L)

A partir de la figure VI.1, on peut remarquer que le pH initial de la solution varie au cours du traitement par le procédé d'électrocoagulation, le pH augmente lorsqu'il s'agit d'un milieu acide et il diminue pour une solution alcaline. On constate également que toutes les valeurs de pH étudiées se stabilisent vers une valeur comprise entre 7 et 8. Ces courbes confirment également que les pH basiques sont les plus favorables au traitement d'une solution colorée par EC, donnant ainsi les rendements les plus élevés.

- Pour pH=5 et 6

Comme nous venons de le dire, le pH augmente en fonction du temps, ce qui se traduit par un abaissement de l'acidité du milieu, cela s'explique peut-être par une diminution des ions H⁺ au niveau de la cathode avec une nette observation de dégagement d'hydrogène suite à la réaction :



- Pour les pH basiques (8,9 et 10) :

La diminution observée du pH avec le temps s'explique probablement par la réaction des ions Al³⁺ avec les ions hydroxyde selon la réaction (VI-2).



VI.2.2. Effet de la concentration initiale de colorant

La concentration initiale du polluant est également un paramètre qui affecte significativement l'efficacité du procédé EC. Selon la littérature, l'augmentation de la concentration initiale de polluants (alors que tous les autres paramètres sont maintenus constants) affecte l'efficacité d'élimination, car à paramètres de fonctionnement fixes, la quantité de coagulant généré sera également constante, ce qui sera insuffisant pour la floculation [146]. Dans ce cas, un temps d'électrolyse plus long est nécessaire pour éliminer la concentration résiduelle de polluants. Des concentrations initiales plus élevées réduisent non seulement l'efficacité de l'élimination des polluants, mais augmentent également la résistance du milieu, et donc la consommation d'énergie [147]. Vu la nature synthétique de notre effluent, on a jugé intéressant d'étudier l'effet de la concentration initiale de poly noire sur l'élimination de ce dernier par procédé d'électrocoagulation. Pour cela, nous avons réalisé des essais à des concentrations initiales de 10 à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI. 2.

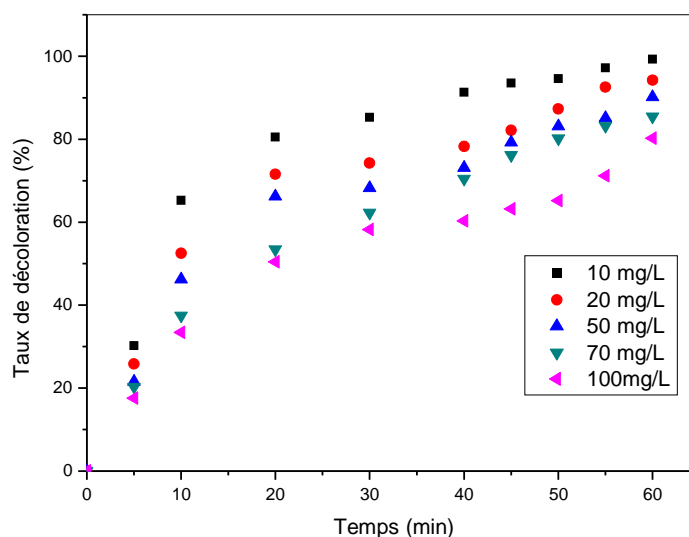


Figure VI.2. Élimination du colorant sous l'effet de sa concentration initiale (mg/L) en fonction du temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

A la lecture de ces résultats, on constate que l'efficacité d'élimination du poly black diminue lorsque sa concentration initiale augmente. De plus, on observe que les temps nécessaires pour atteindre des pourcentages de décoloration de 80 à 85% sont plus élevés pour les fortes concentrations. Cela est dû au manque d'hydroxyde métallique formé au niveau des électrodes, qui vont coaguler le colorant [148, 138].

VI.2.3. Effet de la dissolution des électrodes

Les électrodes en aluminium consommées dans le procédé d'EC, les frais d'exploitation du processus sont considérés comme directement reliés à la consommation énergétique pendant l'électrocoagulation [149, 150]. La figure VI.3 montre la dissolution du métal traduit par un changement dans la concentration en métal dissous pendant le traitement de l'effluent. Comme le prédit la loi de Faraday, ces chiffres montrent clairement que la vitesse de dissolution du métal est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué. Les densités les plus élevées permettent de dissoudre davantage de métaux.

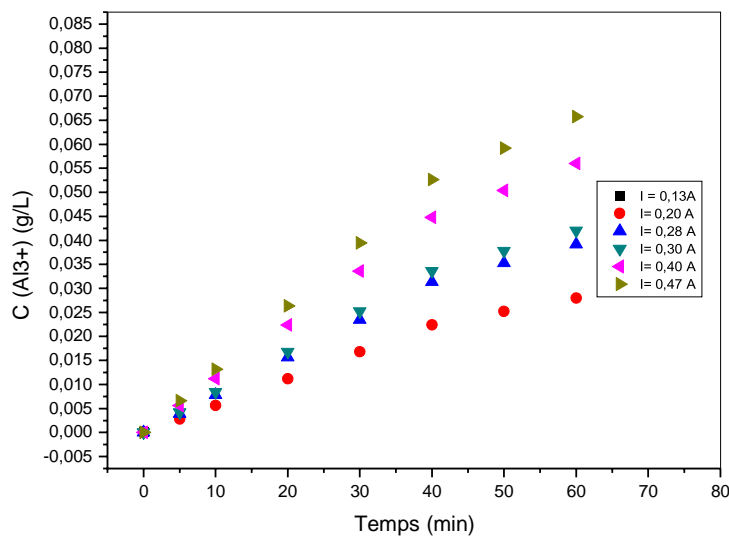


Figure VI.3. Évolution de la concentration en aluminium dissous au cours du traitement par électrocoagulation ($D_{is} = 1,2$ cm, $[\text{NaCl}] = 1$ g/L, $[\text{colorant}]_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,46$)

VI.2.4. Effet de la tension entre les électrodes au cours de l'EC

La tension de cellule représente la lecture de la tension sur le générateur stabilisé. Cette valeur de tension est fonction de l'intensité du courant, du matériau d'électrode et de l'effluent. Pour un effluent à forte conductivité, la tension est faible s'il n'y a pas de dépôt à la surface des électrodes qui empêcherait le passage du courant [151]. La figure VI.4 montre que la tension, pour chaque densité de courant, évolue indépendamment de toutes les autres densités. Les densités les plus élevées évoluent sur des lignes de tensions plus élevées.

La formule de tension de cellule peut être simplifiée en (en négligeant les surtensions aux électrodes et la tension à vide U_0) :

$$U = R.I \quad (VI-3)$$

Où R , la résistance de la cellule, dépend de la conductivité de l'effluent et I est l'intensité du courant. On comprend donc pourquoi les densités de courant les plus élevées correspondent à des tensions de cellule plus élevées étant donné que l'intensité augmente et que l'effluent reste le même, la résistance ohmique ne varie pas non plus [151].

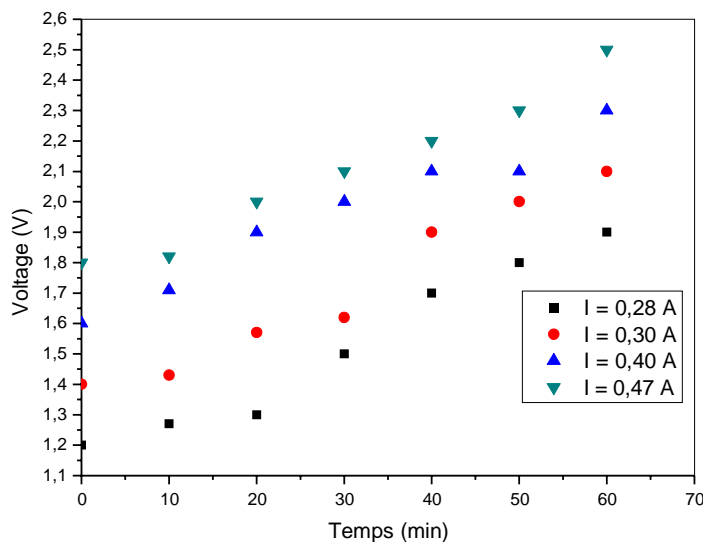


Figure VI.4. Évolution de la tension en fonction du temps pendant le traitement pour différentes intensités de courant ($D_{is} = 1,2$ cm, $[NaCl] = 1$ g/L, $[colorant]_0 = 50$ mg/L, $pH = 7,46$)

VI.2.5. Effet de la surface immergée des électrodes

L'efficacité de traitement des eaux généralement, et des émulsions plus particulièrement est directement liée à la concentration du coagulant [152]. Dans notre cas, le coagulant se produit par dissolution des électrodes, il est donc important de connaître l'effet de la surface immergée des électrodes. Dans la présente étude, nous avons examiné l'effet de ce paramètre sur l'électrocoagulation. Pour cela, cinq surfaces immergées ont été examinées, en l'occurrence 65.66 cm², 75.56 cm², 95.36 cm², 105.26 cm² et 115.16 cm². Le figure IV.5 représente l'évolution du taux de décoloration en fonction du temps pour les différentes surfaces appliquées.

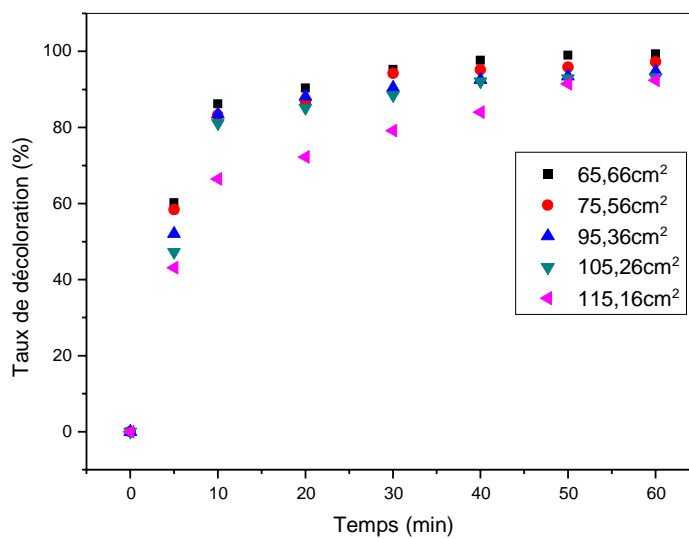


Figure IV.5. Variation du rendement de décoloration en fonction du temps pour différentes surfaces immergées des électrodes (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

La figure (IV.5) présente l'évolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes valeurs de surfaces des électrodes en contact avec la solution dans la cellule d'EC, on remarque toujours une élimination parfaite du colorant par ce procédé. Le taux d'élimination varie entre (94.9 et 99.6%) pour toute la gamme de surface choisie.

VI.2.6. Effet de la géométrie des électrodes sur l'EC

L'électrocoagulation est une technique polyvalente utilisée pour traiter divers types d'effluents industriels. Le matériau de construction et la forme des électrodes sont cruciaux dans le processus d'électrocoagulation. L'effet de la forme de l'électrode sur les performances de l'électrocoagulation a été étudié en réalisant des expériences pour l'élimination du colorant de la solution de colorant synthétique à l'aide d'électrodes parallélépipédiques et cylindriques et les résultats ont été évalués en termes d'efficacité d'élimination de la couleur, et le taux d'abattement de la turbidité [40].

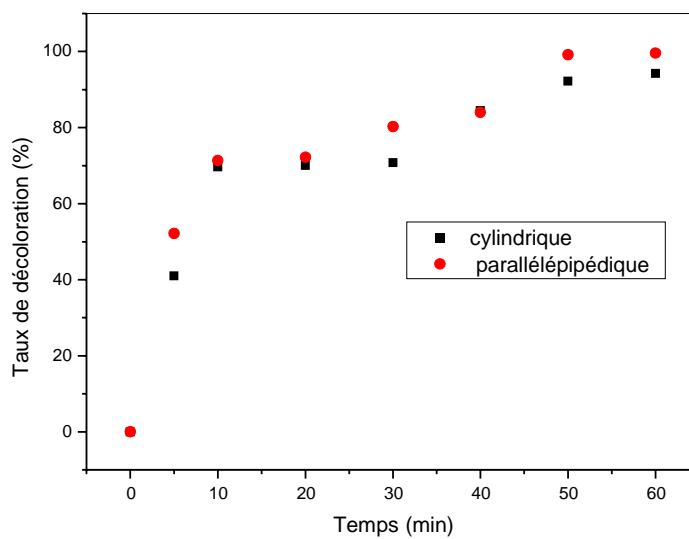


Figure IV.6. Variation du taux de décoloration par rapport aux différentes géométries du réacteur (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

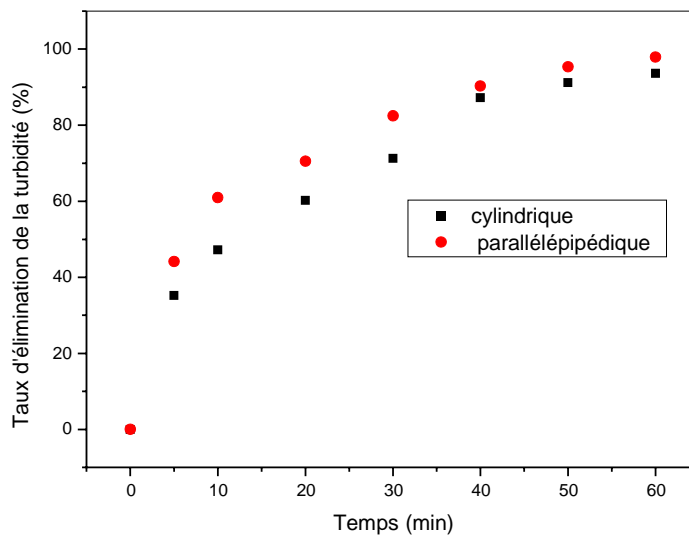


Figure IV.7. Variation du taux d'élimination de la turbidité par rapport aux différentes géométries du réacteur (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du colorant augmente en fonction du temps pour les deux géométries choisies, les rendements atteignent des valeurs maximales de 94,22 et 99,57% (pour le taux de décoloration) et de 93,64 et 97,85% (pour l'abattement de la turbidité) pour une durée de traitement correspondant de 60 min.

VI.2.7. Effet du type d'électrode

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électrocoagulation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé [1]. Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié le choix du matériau d'électrode avec une variété de théories quant à la préférence d'un matériau particulier. Les électrodes les plus couramment utilisées sont celles en fer et en aluminium. Cependant des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrode [153]. Dans le cadre de notre travail, nous avons testé l'effet de deux types d'électrodes, à savoir l'aluminium et le fer. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure VI.8.

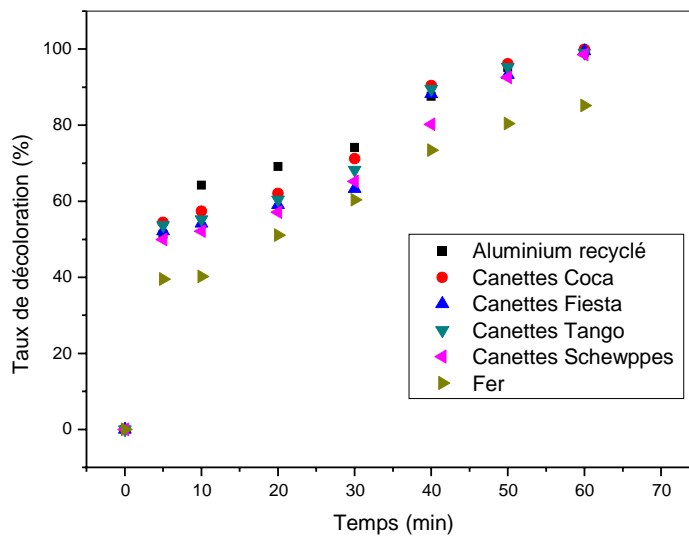


Figure VI.8. Evolution du taux de décoloration sous l'effet de type d'électrode (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

De cette figure, il apparaît clairement que l'aluminium favorise mieux l'élimination du colorant par procédé EC par rapport au fer. L'amélioration des taux d'abattement étant de 14%. Les rendements optimaux sont respectivement 85.17 % et 99 % pour des électrodes de fer et d'aluminium. L'avantage d'utilisation d'aluminium par rapport au fer peut être expliqué comme suit :

- Les floccs amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ dits « sweep floccs » fraîchement formés ont de larges surfaces qui sont bénéfiques pour une adsorption rapide des composés organiques solubles et le piégeage des particules colloïdales [154,155].

VI.2.8. Effet de la géométrie de réacteur

Dans le but d'évaluer le rôle effectué par la géométrie du réacteur lors de traitement d'électrocoagulation, nous avons des expériences en gardant tous les autres paramètres constants à savoir le teneur en sel, l'intensité du courant, le pH de solution, la concentration initiale de colorant, et la distance inter-électrode. Dans ce contexte, nous avons utilisé deux géométries de réacteurs l'un est cylindrique et l'autre rectangulaire. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentages de décoloration et d'abattement de la turbidité en fonction de temps pour chaque type de réacteur.

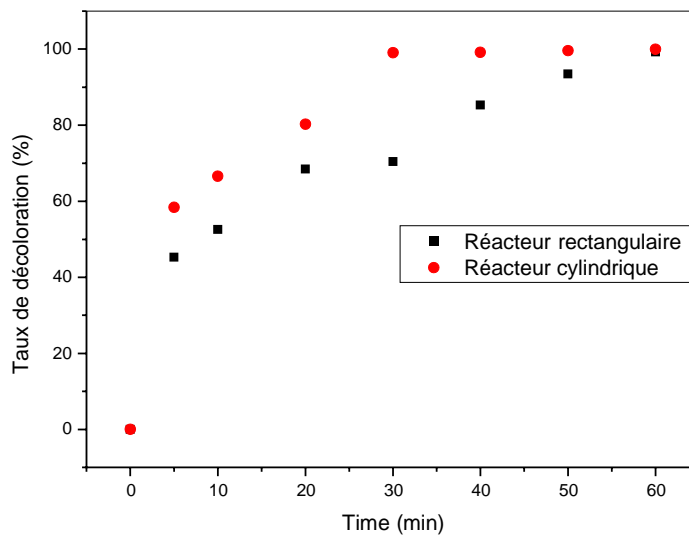


Figure VI.9. Effet de la géométrie de réacteur sur le taux de décoloration en fonction de temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

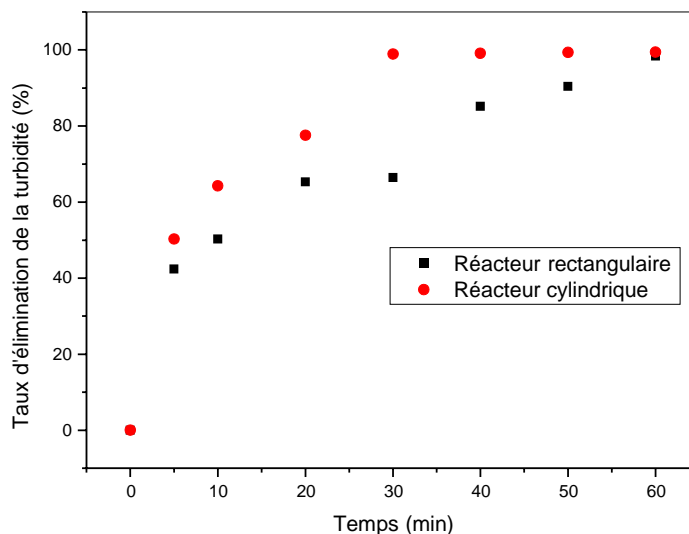


Figure VI.10. Effet de la géométrie de réacteur sur le taux de d'élimination de la turbidité en fonction de temps (Int = 0,28 A, Dis = 1,2 cm, [NaCl] = 1 g/L, [colorant]₀ = 50mg/L, pH = 7,46)

Les figures IV.9 et IV.10) montrent des efficacités supérieures de décoloration et d'abattement de la turbidité dans le réacteur cylindrique par rapport au réacteur rectangulaire. Dans un réacteur cylindrique et durant un temps d'électrocoagulation de 30 min, nous avons observé une décoloration de 99,05%, et un abattement de la turbidité de 98,85%. Cependant l'efficacité devient faible d'ordre de 70% en travaillant avec un réacteur rectangulaire dans les

mêmes conditions que celles employées avec le réacteur cylindrique. A titre comparatif, nous constatons que cette tendance est probablement due à l'agitation du liquide et la dispersion des hydroxydes métalliques produits lors d'EC qui est relativement faible, comparée au réacteur cylindrique [156].

VI.3. Résultats de la modélisation

VI.3.1. Conception expérimentale

La méthode des surfaces de réponses passe par trois étapes : la construction du plan expérimental, la modélisation de la réponse et les représentations graphiques. On peut avoir une bonne approximation de cette relation par un polynôme de second degré qui permet de décrire les phénomènes étudiés [157]. Dans ce travail nous avons choisi le plan centre composite. Ce choix est notamment motivé par le faible coût demandé : 20 expériences doivent être calculées. Ce nombre est faible par rapport à un plan factoriel complet à 3 niveaux par facteur, qui nécessite 27 expériences. Pour optimiser le processus d'électrocoagulation, chaque paramètre a été étudié à cinq niveaux différents ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$). Le choix de cinq niveaux pour chaque variable est requis par ce plan afin d'explorer la région de la surface de réponse proche de l'optimum. Dans ce travail, trois variables indépendantes sont étudiées ; donc, pour $k = 3$, il faudrait 8 points cubiques, 6 points axiaux et 6 points centraux, ce qui fait un total de 20 expériences pour un modèle polynomial du second ordre. En utilisant trois facteurs, la valeur de α est égale à 1,68. Les paramètres choisis, dans le cadre de cette étude sont : le pH initial, la distance entre les électrodes et l'intensité du courant, les domaines et les niveaux de ces paramètres sont représentés dans le tableau VI.1, le taux de décoloration (Y) constitue la variable de réponse. La matrice d'expériences a été générée à l'aide du logiciel Minitab 17 pour déterminer les coefficients des polynômes pour la réponse.

Tableau VI.1. Facteurs et domaine d'étude du plan centre composite

Facteurs	Domaine				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
X1 : pH initial	3.30	5	7.5	10	11.70
X2 : Distance (Dis)(cm)	0.64	2	4	6	7.36
X3: Intensité de courant (Int) (A)	0.13	0.20	0.3	0.4	0.47

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) nous a permis de déterminer des relations polynomiales du second degré entre les variables d'entrée et la réponse de sortie. Cette méthodologie nous a permis de sélectionner les niveaux des facteurs X1, X2 et X3 qui maximalisent les taux d'abattement de la couleur [158]. Les résultats des expériences du plan composite centré (CCD), sont présentés dans le tableau VI.2 qui montre les combinaisons statistiques des variables indépendantes X1 (pH initial), X2 (distance entre les électrodes), X3 (intensité du courant), avec les rendements de décoloration (Y) pour différents temps de traitement : 30, 45 et 60 min.

Tableau VI.2. Résultats des essais de la matrice d'expériences pour les réponses étudiées (plan composite centré à 3 facteurs)

Expériences	Valeurs codées			Valeurs réel			Taux Décoloration %(Y)		
	X1	X2	X3	X1	X2	X3	Y _{30min}	Y _{45min}	Y _{60min}
1	-1	-1	-1	5	2	0.2	87.21	92.11	96.21
2	+1	-1	-1	10	2	0.2	85.12	90.17	93.55
3	-1	+1	-1	5	6	0.2	83.14	90.88	94.31
4	+1	+1	-1	10	6	0.2	80.21	87.13	90.13
5	-1	-1	+1	5	2	0.4	80.17	85.21	93.85
6	+1	-1	+1	10	2	0.4	79.14	85.01	93.00
7	-1	+1	+1	5	6	0.4	78.28	84.17	92.19
8	+1	+1	+1	10	6	0.4	76.21	83.21	90.28
9	- α	0	0	3.3	4	0.3	75.13	82.45	89.21
10	+ α	0	0	11.70	4	0.3	72.77	78.14	85.24
11	0	- α	0	7.5	0.64	0.3	87.00	96.12	98.52
12	0	+ α	0	7.5	7.36	0.3	85.21	90.21	92.17
13	0	0	- α	7.5	4	0.13	81.17	89.41	93.54
14	0	0	+ α	7.5	4	0.47	80.12	87.50	91.28
15	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41
16	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41
17	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41
18	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41
19	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41
20	0	0	0	7.5	4	0.3	90.21	95.50	98.41

Les résultats de la conception expérimentale ont été étudiés à l'aide du logiciel Minitab (version 17) pour estimer la réponse de la variable dépendante de toutes les expériences. La conception composite centrale se compose de trois variables indépendantes (pH, distance entre les électrodes, intensité du courant). Les réponses du taux de décoloration (Y) pour différentes durées de traitement par électrocoagulation sont représentées par les modèles de second ordre suivants :

- Pour $t = 30$ min :

$$Y_{30\text{min}} = 90.16 - 0.885\text{pH} - 1.231\text{Dis} - 1.731\text{Int} - 5.420\text{pH} \times \text{pH} \quad (\text{VI-4}) \\ - 1.123\text{Dis} \times \text{Dis} - 3.053\text{Int} \times \text{Int} - 0.235\text{pH} \times \text{Dis} \\ + 0.240\text{pH} \times \text{Int} + 0.520\text{Dis} \times \text{Int}$$

- Pour $t = 45$ min:

$$Y_{45\text{min}} = 95.486 - 1.032\text{pH} - 1.248\text{Dis} - 1.897\text{Int} - 5.285\text{pH} \times \text{pH} \quad (\text{VI-5}) \\ - 0.735\text{Dis} \times \text{Dis} - 2.4\text{Int} \times \text{Int} - 0.321\text{pH} \times \text{Dis} \\ + 0.566\text{pH} \times \text{Int} + 0.179\text{Dis} \times \text{Int}$$

- Pour $t = 60$ min :

$$Y_{60\text{min}} = 98.355 - 1.192\text{pH} - 1.493\text{Dis} - 0.636\text{Int} - 3.598\text{pH} \times \text{pH} \quad (\text{VI-6}) \\ - 0.727\text{Dis} \times \text{Dis} - 1.765\text{Int} \times \text{Int} - 0.321\text{pH} \times \text{Dis} \\ + 0.510\text{pH} \times \text{Int} + 0.116\text{Dis} \times \text{Int}$$

Les valeurs des coefficients de détermination du taux de décoloration pour $t = 30, 45$ et 60 min sont $R^2 = 94,84, 96,29$ et $96,26$ % respectivement, suggérant une forte significativité des modèles obtenus, qui sont en bon accord avec les données expérimentales, et toutes les valeurs obtenues ont rencontré une bonne adéquation et un niveau satisfaisant. On observe également que les coefficients polynomiaux des modèles obtenus pour différents temps de traitement sont un peu différents indiquant que le comportement de la réaction diffère avec le temps.

- **Analyse de Variance**

L'étude (ANOVA) présentée dans le tableau VI.3 est nécessaire pour tester la signification et l'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux.

Tableau VI.3. Analyse de la variance des réponses étudié.

Source	DDL	Y1		Y2		Y3	
		F-value	P- value	F-value	P- value	F-value	P- value
modèle	9	20.34	0.000	28.88	0.000	28.60	0.000
Linéaire	3	7.48	0.006	13.57	0.001	17.29	0.000
pH	1	3.32	0.098	6.97	0.025	18.19	0.002
Dis	1	6.42	0.030	10.20	0.010	28.51	0.000
Int	1	12.70	0.005	23.54	0.001	5.17	0.046
Quadratique	9	53.49	0.000	72.47	0.000	67.58	0.000
pH-Ph	1	131.33	0.000	192.88	0.000	174.88	0.000
Dis-Dis	1	5.64	0.039	3.73	0.082	7.14	0.023
Int-Int	1	41.67	0.000	39.78	0.000	42.08	0.000
Intéraction	3	0.32	0.813	0.58	0.640	0.94	0.455
pH-Dis	1	0.14	0.719	0.40	0.543	0.78	0.398
pH-Int	1	0.14	0.713	1.23	0.294	1.95	0.193
Dis-Int	1	0.67	0.432	0.12	0.730	0.10	0.754
Erreur	10	* * * * *					
Manque d'ajustement	5	* * * * *					
Erreur expérimental	5	* * * * *					
Total	19	* * * * *					

- Pour Y1 (taux de décoloration à t = 30min) :

- Le modèle global est significatif (P = 0.000), ce qui signifie que le modèle dans son ensemble est capable de prédire le taux de décoloration à t = 30min de manière significative.
- Les termes linéaires de pH (P = 0.098) et de distance (P = 0.030) ne sont pas significatifs à ce niveau (P > 0.05).
- Les termes linéaires d'intensité (P = 0.005) et les effets quadratiques pour pH (P = 0.000), distance (P = 0.039) et intensité (P = 0.000) sont significatifs (P < 0.05).
- Les interactions pH-Distance (P = 0.719), pH-Intensité (P = 0.713), Distance-Intensité (P = 0.432) ne sont pas significatives à ce niveau (P > 0.05).

- Pour Y2 (taux de décoloration à t=45 min) :

- Le modèle global est significatif (P = 0.000).
- Les termes linéaires de pH (P = 0.025), de distance (P = 0.010) et d'intensité (P = 0.001) sont significatifs (P < 0.05).
- Les effets quadratiques pour pH (P = 0.000), distance (P = 0.082) et intensité (P = 0.000) sont significatifs (P < 0.05).

- Les interactions pH-Distance ($P = 0.543$), pH-Intensité ($P = 0.294$), Distance-Intensité ($P = 0.730$) ne sont pas significatives à ce niveau ($P > 0.05$).

- Pour Y3 (taux de décoloration à $t = 60\text{min}$:

- Le modèle global est significatif ($P = 0.000$).

- Les termes linéaires de pH ($P = 0.002$), de distance ($P = 0.000$) et d'intensité ($P = 0.046$) sont significatifs ($P < 0.05$).

- Les effets quadratiques pour pH ($P = 0.000$), distance ($P = 0.023$) et intensité ($P = 0.000$) sont significatifs ($P < 0.05$).

- Les interactions pH-Distance ($P = 0.398$), pH-Intensité ($P = 0.193$), Distance-Intensité ($P = 0.754$) ne sont pas significatives à ce niveau ($P > 0.05$).

Pour les trois moments de mesure ($t = 30\text{min}$, ($t = 45\text{min}$ et ($t = 60\text{min}$), les effets quadratiques de pH, distance et intensité sont significatifs, indiquant que l'effet de ces variables sur les taux de décoloration n'est pas linéaire, mais plutôt courbé.

- Les interactions entre les variables ne sont généralement pas significatives, ce qui signifie que les effets des variables individuelles sur les taux de décoloration ne dépendent pas significativement les unes des autres.

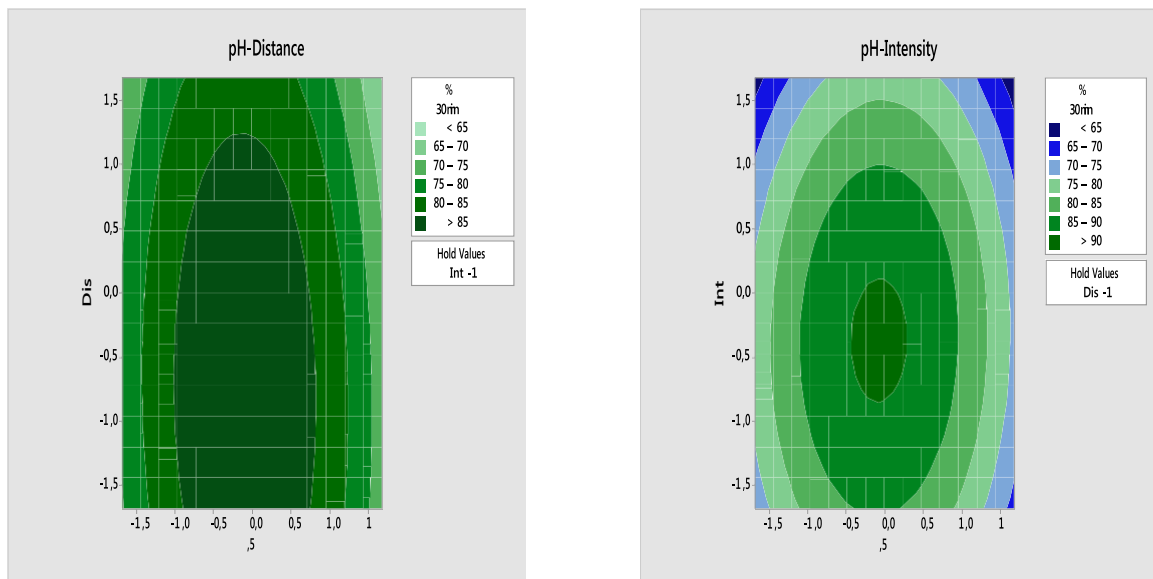
- Les variables de pH, distance et intensité ont des effets significatifs sur les taux de décoloration à différents moments, avec des variations complexes qui ne peuvent pas être expliquées simplement par des relations linéaires. Cela suggère que l'optimisation des conditions de pH, de distance et d'intensité est cruciale pour atteindre des taux de décoloration optimaux à différents moments dans le processus d'électrocoagulation.

A partir de nos résultats montrés dans le tableau ANOVA (Tableau VI.3) on peut confirmer la fiabilité et l'importance du modèle représenté par la valeur de F qui indique la linéarité du modèle et sa signification, à partir de ces résultats obtenus, les valeurs de F de Y1, Y2 et Y3 sont 20.34, 28.88, 28.60 respectivement ; Les résultats obtenus montrent que le modèle est significatif pour le cas de Y1, Y2 et Y3 car le F observée (ANOVA) est supérieure à F tabulée, c'est-à-dire ; $F=20.34, 28.88 \text{ et } 28.60 > F(0.05, 9-10) \text{ tabulée} = 3.02$.

VI.3.2. Contours et surfaces de réponse

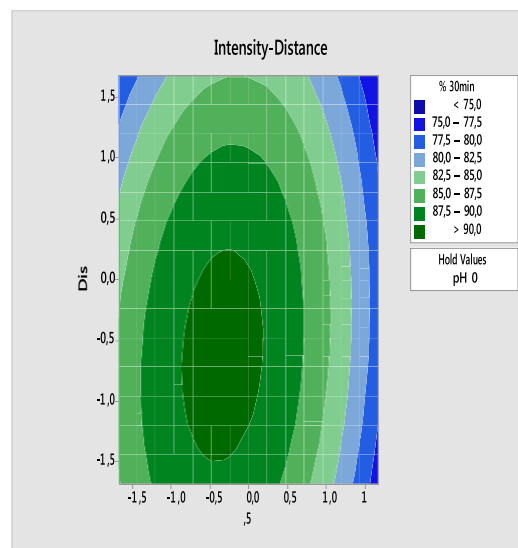
L'étude des courbes de niveau et des surfaces de réponse fournit une méthode simple pour optimiser le taux de traitement et identifier les interactions entre les variables. Chaque courbe représente, dans notre cas, une infinité de combinaisons entre deux variables lorsque la troisième est maintenue à un niveau constant. Du point de vue de la consommation, il est

préférable d'utiliser un courant de -1, et selon la littérature la distance optimale pour l'électrocoagulation (1 cm) a été recommandée par plusieurs auteurs [159, 160], pour cela dans ce cas la distance est fixée à -1, et le pH initial à la valeur centrée 0.



(a)

(b)



(c)

Figure VI.11. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et l'intensité (-1) ou moyenne pour le pH initial, à $t = 30$ min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int

(c))

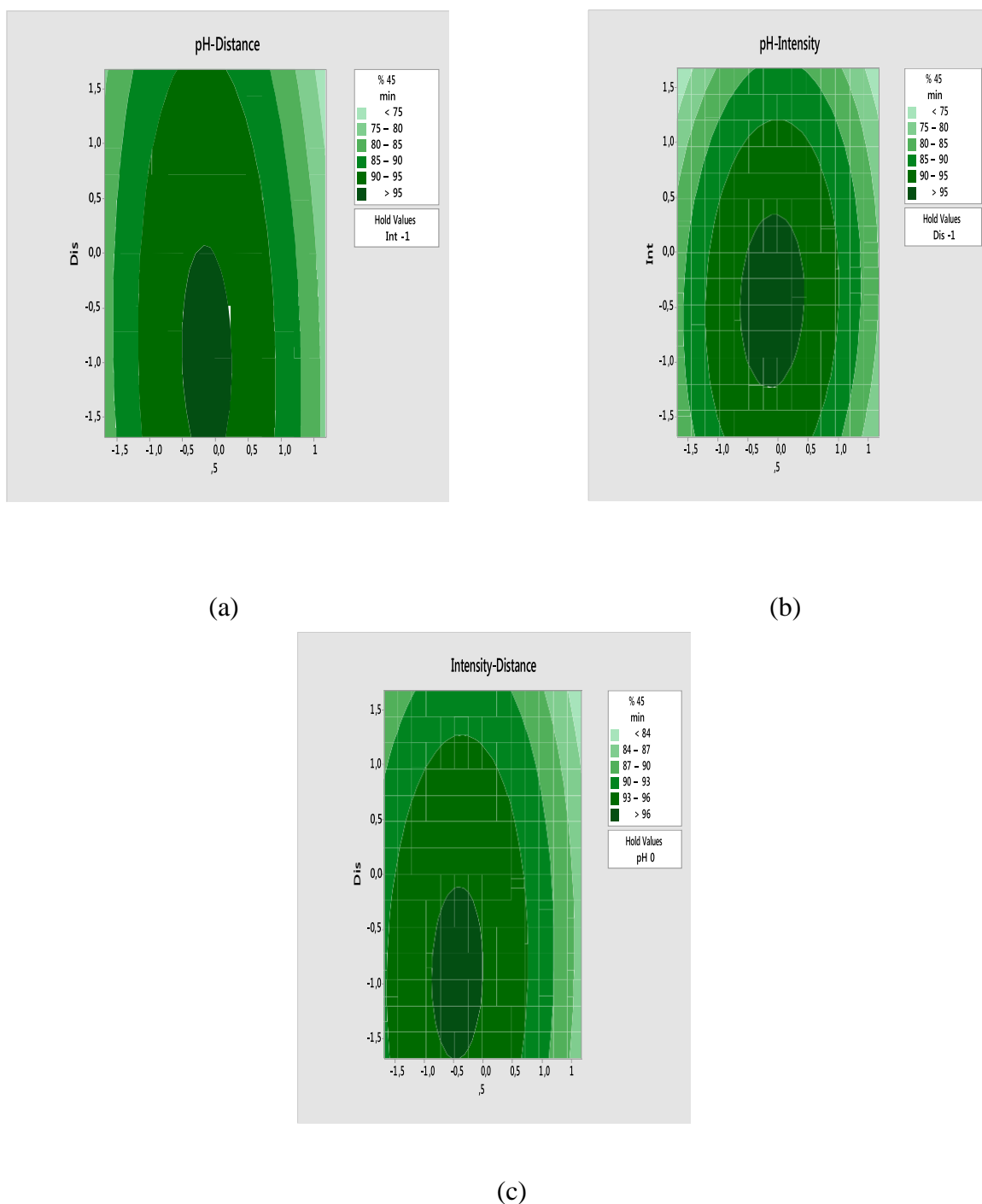


Figure VI.12. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et l'intensité (-1) ou la moyenne pour le pH initial, à $t = 45$ min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Int-Dis (c))

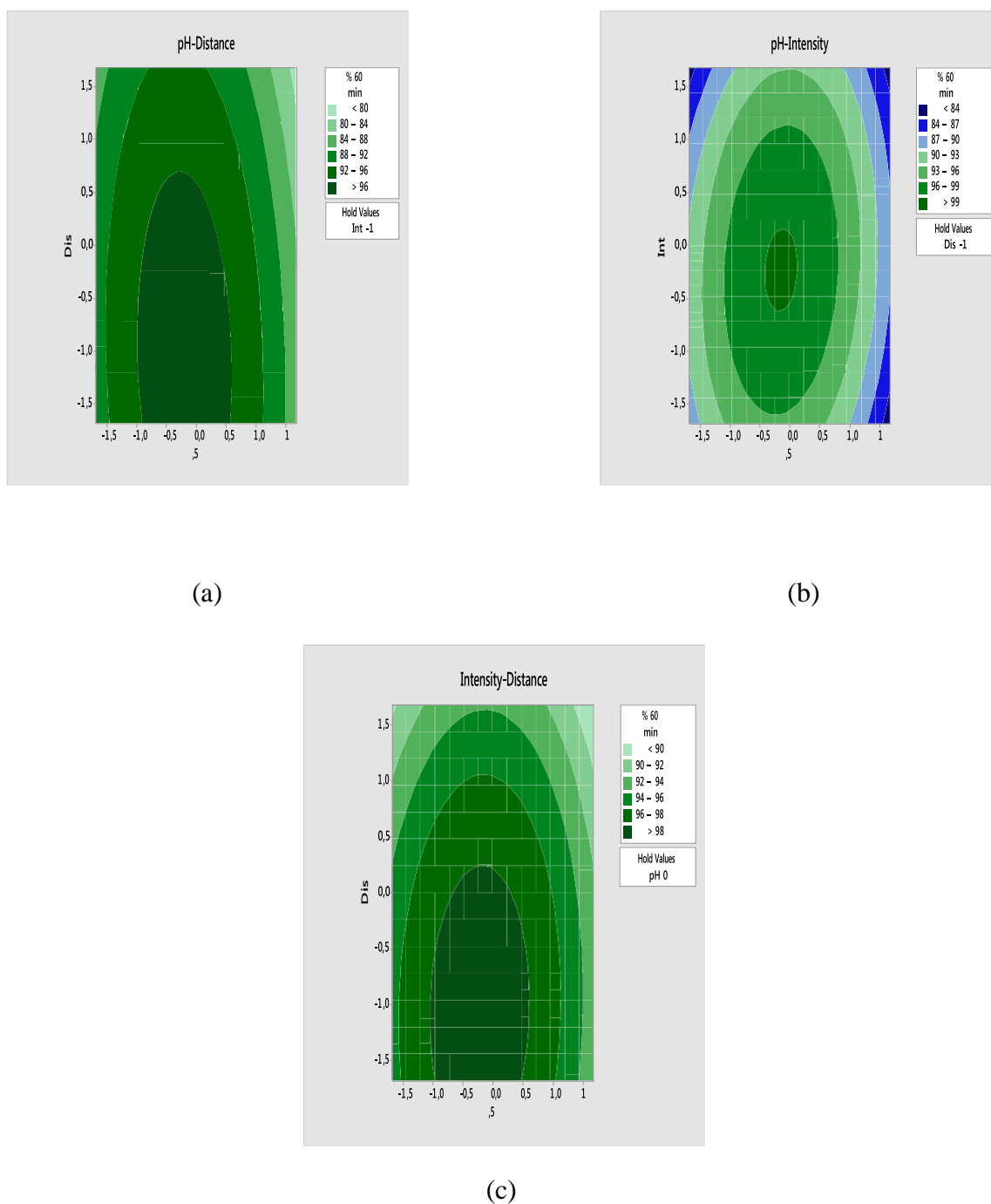
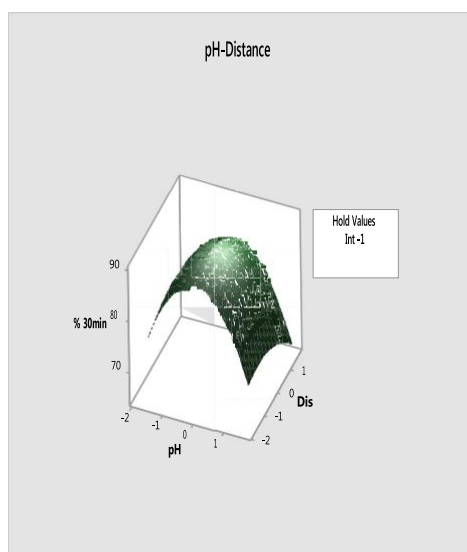
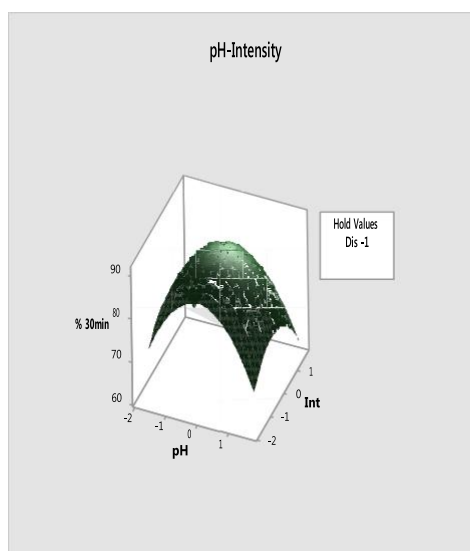


Figure VI .13. Graphiques de contours des taux de décoloration pour chaque paire de variables dans les valeurs codées lorsque le troisième est défini pour la distance (-1) et l'intensité (-1) ou la moyenne pour le pH initial, à t = 60 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c))

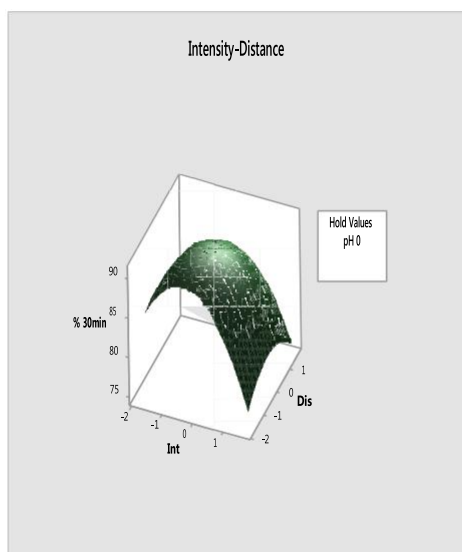
Les graphiques de contour permettent d'étudier les réponses en fonction des conditions d'exploitation. Ils représentent la surface de réponse avec une vue à deux dimensions où les points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes, ce qui nous donne des intervalles de réponse qui varient selon les conditions d'exploitation [161]. Figues VI.11 à VI.13 montrent que l'on peut avoir une décoloration supérieure à 90 % (bande vert foncé) à $t = 30$ min, 95 % à $t = 45$ min, 98 % à $t = 60$ min, lorsque les valeurs des paramètres à contrôler sont minimales. En augmentant ces valeurs, la décoloration diminue progressivement. Si on fixe deux paramètres comme valeurs minimales, la décoloration dépasse 99 % et seulement si le pH initial est au centre.



(a)

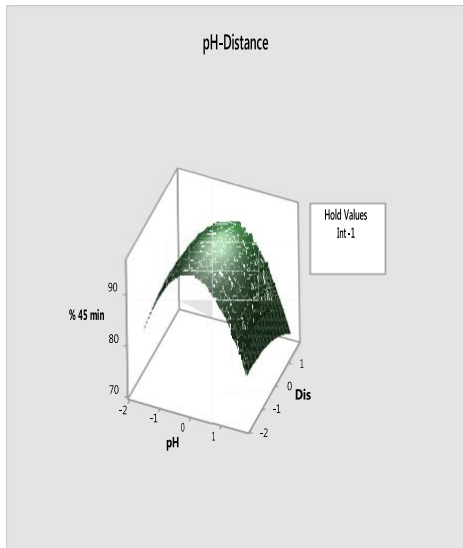


(b)

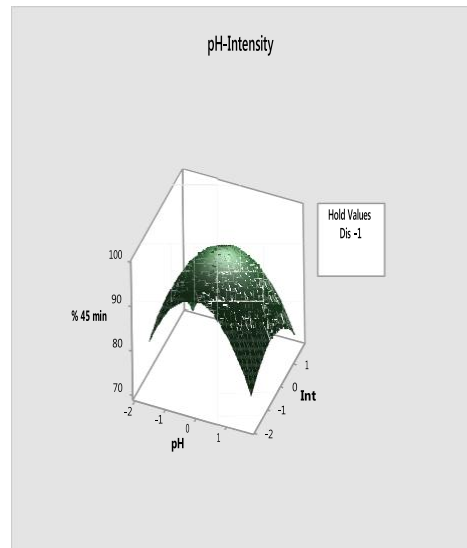


(c)

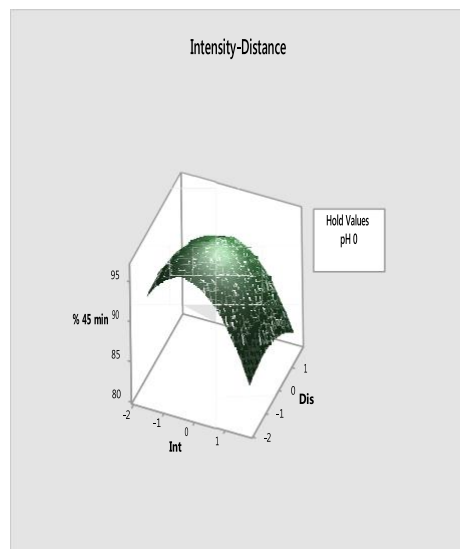
Figure VI. 14. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 30 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c))



(a)

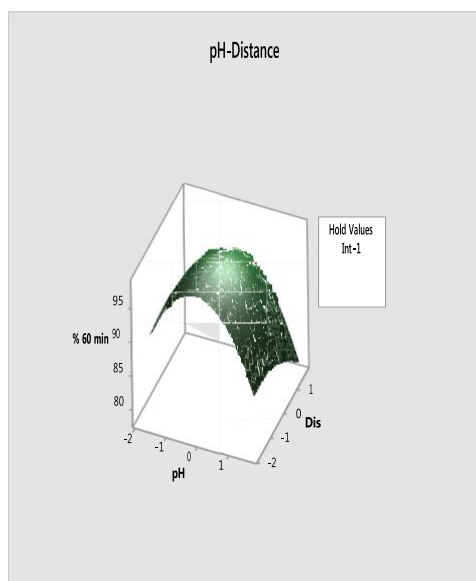


(b)

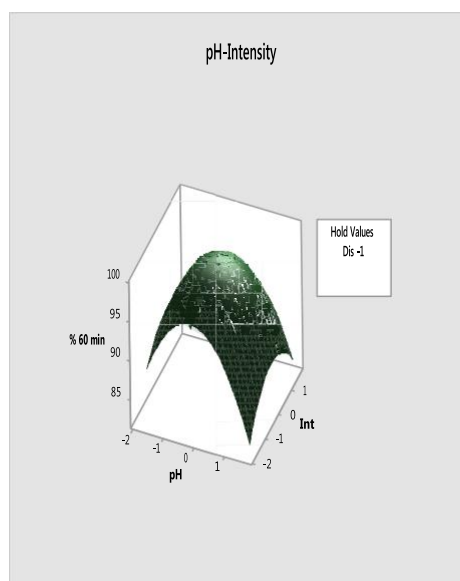


(c)

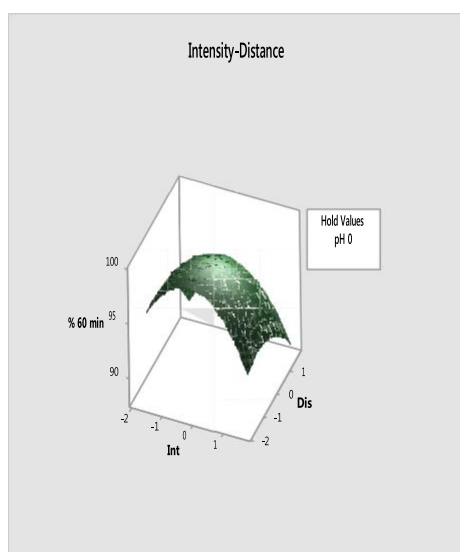
Figure VI. 15. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 45 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c))



(a)



(b)



(c)

Figure VI. 16. Surface de réponse du taux de décoloration pour chaque paire de variables sous valeurs codées lorsque la troisième variable est définie pour la distance (-1) et l'intensité (-1), ou moyenne pour le pH initial, à 60 min (pH-Dis (a), pH-Int (b) et Dis-Int (c))

Les diagrammes de surface en 3D sont des graphiques permettent d'explorer la relation éventuelle entre trois variables. Les variables de prédiction apparaissent sur les échelles des X1, X2 et des X3, et la variable de réponse (Y) est représentée par une surface lisse

(diagramme de surface en 3D) [161]. Les figures VI.14 à VI.16 montrent des tracés 3D qui décrivent l'effet du pH initial, du courant appliqué et de la distance des électrodes sur l'efficacité d'élimination du colorant. On peut en conclure (à $t = 60$ min) que le rendement sera optimal lorsque l'intensité du courant est à un niveau compris entre $-1,0$ à $0,0$ (entre 20 à 30 A), la distance entre électrodes à un niveau compris entre $-\alpha$ à $-1,0$ (0,64 à 2 cm) et pH à un niveau compris entre -1 et 0 (5 à 7,5).

➤ **Effet d'interaction : pH - courant appliqué et pH - Distance des électrodes**

Le pH initial de la solution joue un rôle important dans le processus chimique et électrochimique de la coagulation, il a un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse [162]. Dans notre cas, la distance entre les électrodes est fixée à la valeur minimale (2 cm). Lorsque le pH initial est fixé à 5, pour une augmentation de l'intensité du courant de 0,2 à 0,4 A ; on constate que le taux d'élimination du colorant reste quasiment constant (80 – 85 %), la même remarque a été observée pour un pH initial de 10 ; cependant, pour un pH de 7,5 (milieu de l'intervalle d'étude) un maximum d'élimination du colorant est observé surtout pour une intensité de courant de 0,3 A (> 90 %), ces observations concernent toutes les périodes de traitement (30, 45 et 60 min) ; l'optimum est obtenu au milieu des deux intervalles d'étude (pH et intensité du courant). Mais le travail à des intensités de courant élevées peut provoquer d'autres réactions secondaires à proximité de l'anode. Par exemple, une oxydation directe du polluant et une formation d'oxygène peuvent se produire. La production d'oxygène au voisinage de l'anode illustrée dans la réaction VI.7 joue un rôle négatif dans l'efficacité de l'électrocoagulation.



Le pH et la distance des électrodes peuvent avoir un effet important sur l'élimination du colorant ; dans cette partie d'étude, l'intensité du courant est fixée à 0,2 A. L'optimum est obtenu au milieu de l'intervalle d'étude du pH (7,5) et pour une distance variant de 2 à 6 cm ; pour un temps de traitement de 30 min il peut dépasser 85 % ; et pour les mêmes intervalles d'étude, une efficacité de décoloration de 90 à 95 % est obtenue pour un traitement de 45 min, et supérieure à 95 % pour une distance inférieure à 4 cm et pour la même valeur de pH (7,5). Dans toutes les figures concernant l'effet du pH, l'élimination maximale du colorant est obtenue autour de 7, ce qui a été observé par plusieurs auteurs [163].

Ainsi, on constate également que $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe a une solubilité minimale dans la gamme de pH de 6,5 à 7,8, ce qui représente un intervalle optimal pour une meilleure coagulation [164]. Lorsque le pH est compris entre 4 et 9, les Al^{3+} et OH^- produits par les électrodes réagissent pour former différentes espèces oligomériques telles que $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, pour finalement transformer en un composé amorphe insoluble dans l'eau : $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, via une cinétique complexe de polymérisation/précipitation [165]. L'adsorption de Al^{3+} en solution à pH élevé, produisant soit $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide, soit l'espèce anionique monomérique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, selon le pH de la solution qui dépend fortement de la structure chimique du colorant. Le processus de formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est donc actif pour une gamme de pH de 4 à 9. Ce domaine de pH englobe l'optimum de pH initial trouvé dans notre cas (pH = 7,46). Cependant, le pH affecte fortement la taille des bulles d'hydrogène. La taille typique des bulles produites lors de l'électrocoagulation par des électrodes en aluminium varie entre 20 et 70 μm [166].

❖ Effet du courant appliqué et de la distance des électrodes

Dans tous les procédés électrochimiques, le courant appliqué est le paramètre le plus important. Le courant fourni à déterminer la dissipation des ions métalliques à l'anode ; ainsi, le processus d'EC est considérablement affecté [167]. Pour étudier l'effet du courant appliqué et de la distance des électrodes sur l'élimination du colorant, le pH est maintenu au milieu de l'intervalle (7,5). La distance entre les électrodes influence directement la chute ohmique. En effet, pour une intensité de courant (Int) constante, la diminution de la distance entre les deux électrodes favorise une diminution de la résistance (R) et par conséquent une diminution de la tension (U) et de la consommation d'énergie [168]. Selon la loi de Faraday, l'intensité appliquée est directement proportionnelle à la quantité de coagulants produits à l'anode. Une augmentation du courant électrique favorise la réaction décrite par la réaction :

$$m \text{ (théorique)} = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F} \quad (\text{VI-8})$$

Ainsi l'augmentation du courant induisant une meilleure élimination des polluants [169]. Une augmentation d'intensité est également favorable à la formation de dihydrogène à la cathode, permettant ainsi la flottation des hydroxydes métalliques vers la surface du réacteur selon la réaction :



Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé

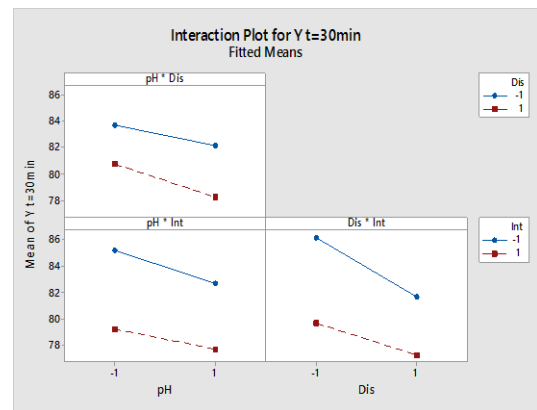
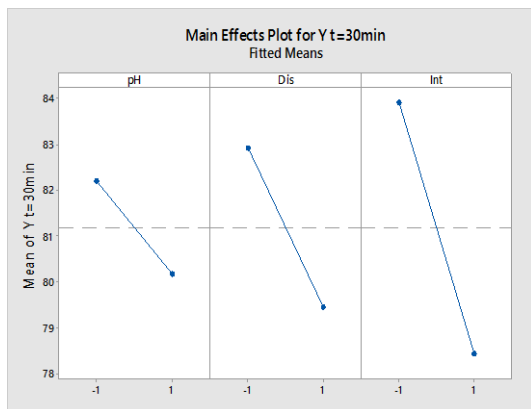
Selon les figures VI.11 à VI.13, un effet remarquable des deux paramètres (intensité du courant et distance entre les électrodes) sur le taux d'élimination du colorant a été observé. Un décoloration maximum est obtenu (> 90 %) pour des distances entre les électrodes variant de -1 (2 cm) à 0 (4 cm) pour des intensités de courant de -0,5 (0,25 A) à 0 (0,3 A) et ce pour 30 minutes de traitement; et > 96 % pour -1,5 (1 cm) jusqu'à presque 0 (4 cm) de distance pour un courant de -0,5 (0,25 A) pendant 45 minutes de réaction, enfin pour un traitement de 60 minutes, un rendement > 98 % est obtenu pour une intensité variant de -1 (0.2 A) à 0.5 (0.35 A) pour les mêmes distances. Pour expliquer le rôle de l'intensité du courant dans l'élimination des polluants en général, Kobya et al., 2006 ont montré qu'à des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, entraînant un taux plus élevé de précipités nécessaires à l'élimination des polluants [170]. De même, le niveau de production de bulles de gaz augmente, leurs tailles diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour une grande performance de dépollution par flottation d'hydrogène [171].

VI.3.3. Effets principaux et les interactions des facteurs

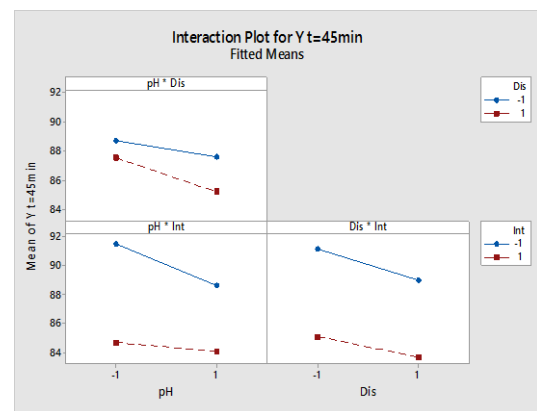
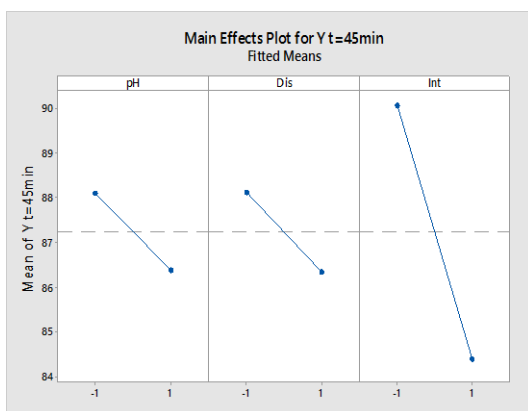
Un graphique des effets principaux permet d'examiner les différences entre les moyennes des niveaux d'un ou plusieurs facteurs. On parle d'effet principal lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux affiche la moyenne de la réponse pour chaque niveau de facteur connecté par une ligne. Le Diagramme des interactions permet de déterminer l'influence d'un facteur de catégorie sur la relation entre un second facteur de catégorie et une réponse continue. Ce diagramme affiche les moyennes correspondant aux niveaux d'un facteur sur l'axe des X, ainsi qu'une courbe distincte pour chaque niveau d'un autre facteur [50].

Les effets principaux et les interactions des différents facteurs ont été présentés dans les figures suivantes :

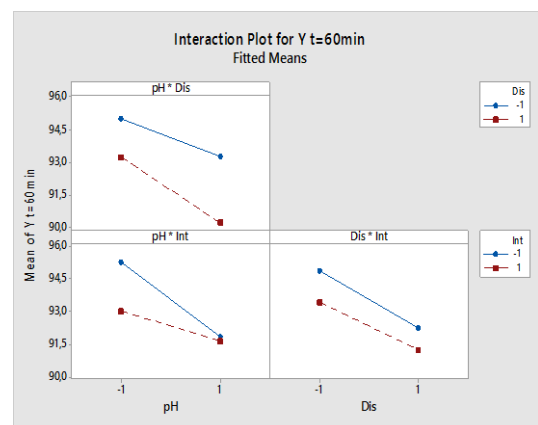
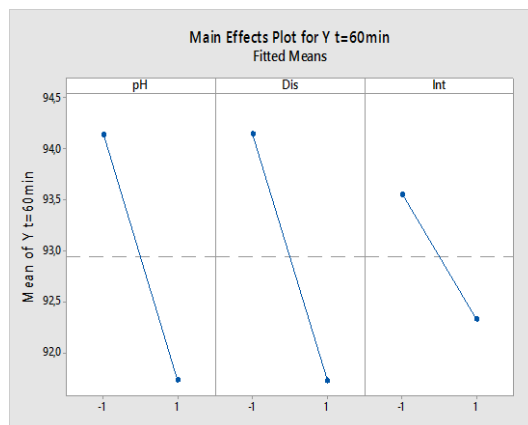
Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé



(a)



(b)



(c)

Figure VI.17 Effets principaux et interactions des facteurs, pour (30 min (a), 45 min (b) et 60 min (c)) obtenus par plan factoriel complet

Chapitre VI : Optimisation d'électrocoagulation par le plan composite centré (CCD) pour l'élimination du colorant poly noir avec des électrodes en aluminium recyclé

De la figure VI.17, on voit que pour le graphique des effets principaux (à $t = 30, 45$ et 60 min): le pH initial, la distance et l'intensité ont un effet négatif sur la vitesse de décoloration, et pour les interactions des effets : fort interactions entre (pH - Distance), interactions négligeables entre (pH-Intensité) et (Distance-Intensité) à $t = 30$ et 45 min, mais il a été observé une interaction négligeable entre (Distance - Intensité) et interaction forte (pH - Intensité), (pH - Distance) à $t = 60$ min.

VI.3.4. Diagramme d'optimisation

Il s'agit d'un outil d'optimisation des réponses de Minitab qui illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prédites pour un modèle stocké.

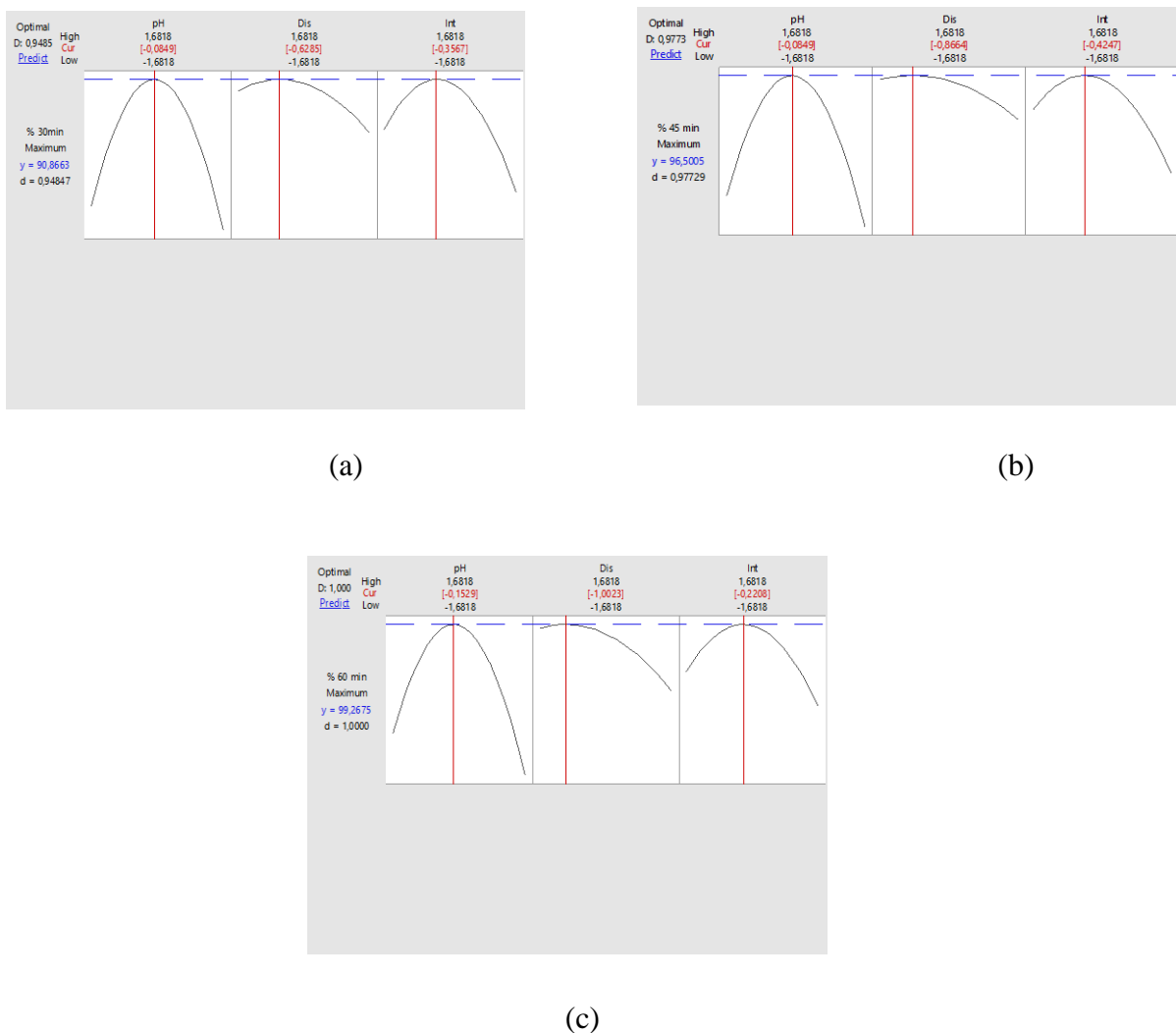


Figure VI.18 Courbe d'optimisation des paramètres d'électrocoagulation pour différents temps de traitement ((a) : 30 min, (b) : 45 min, (c) : 60 min)

La figure VI.18 montre le taux de décoloration optimal par le traitement d'électrocoagulation pour différents temps étudiés.

- À $t = 30$ min, le taux de décoloration maximum est de 90,87 %, correspondant à la valeur de pH initiale codée « -0,0849 » (7,28), à la distance entre les électrodes « - 0,6285 » (2,74 cm) et à l'intensité du courant « -0,3567 » (0,26A).
- À $t = 45$ min, le maximum de taux de décoloration obtenu est de 96.51% correspondant aux valeurs codées du pH initial « -0.0849 » (7.29), de la distance entre électrodes « - 0.8664 » (2.27cm) et de l'intensité du courant « -0,4247 » (3,15A).
- À $t = 60$ min, le taux de décoloration maximal atteint 99,27 % correspondant à la valeur de pH initiale codée « -0,1529 » (7,46), à la distance entre les électrodes « - 1,0023 » (1,2 cm) et à l'intensité du courant « - 0,2208 » (0,28A).

Par conséquent, 60 min représente un temps de traitement optimal ; un pH neutre de la solution, une faible distance entre les électrodes qui permet d'éviter la chute ohmique et une intensité de courant relativement faible ont permis d'obtenir les meilleures performances de traitement par procédé d'électrocoagulation.

VI.3.5. Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés

Afin de valider les modèles obtenus, une étude comparative entre les résultats expérimentaux et calculés a été réalisée, concernant les taux de décoloration pour les trois temps étudiés.

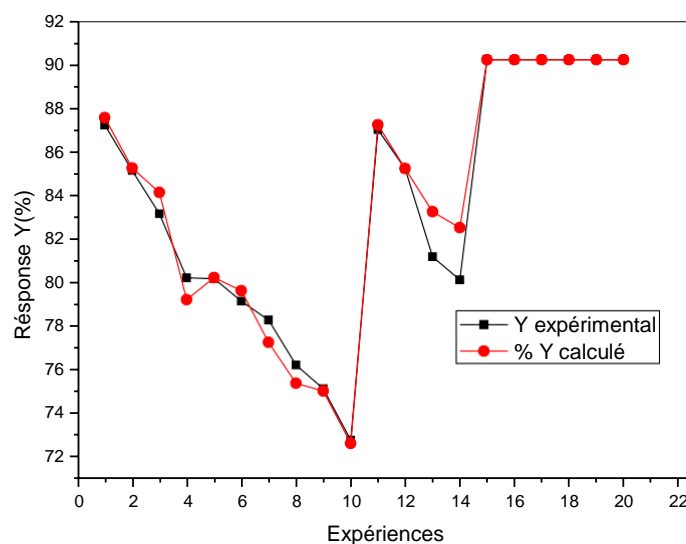


Figure VI.19. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : $t = 30$ min

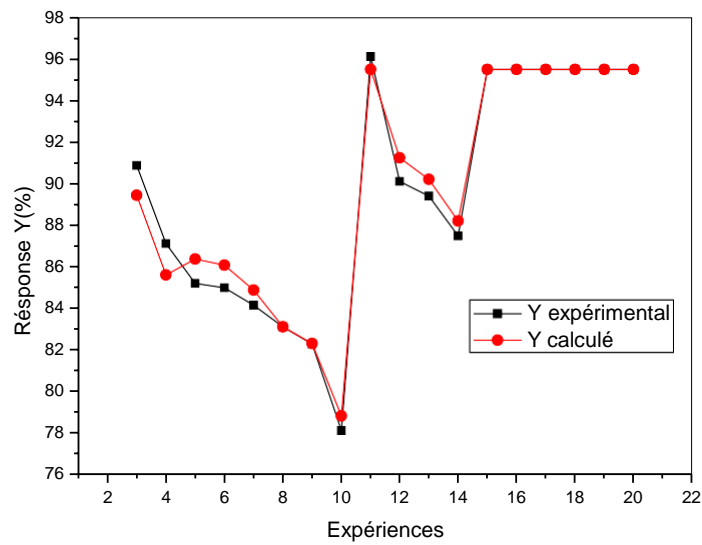


Figure VI.20. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : t = 45 min

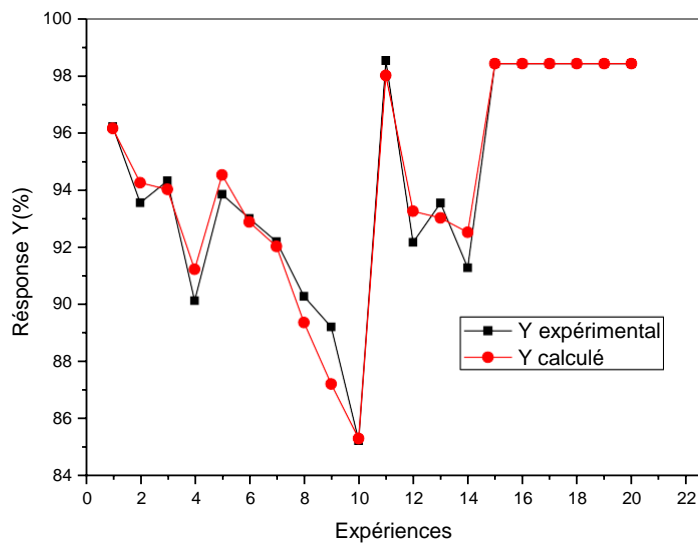


Figure VI.21. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés, à : t = 60 min

Toutes les courbes présentées dans les Figure VI.19 à VI.21 montrent une bonne convergence entre les résultats expérimentaux et calculés, et cela pour des temps différents ; la majorité des points sont superposés, ce qui montre que les modèles obtenus peuvent avoir une bonne présentation du processus d'EC.

VI.4. Efficacité des paramètres d'électrocoagulation optimisés pour le traitement des effluents textiles réels

L'efficacité des paramètres d'électrocoagulation optimisés (pH = 7.46 ; intensité = 0.28 A ; distance inter-électrodes = 1.2 cm, Volume= 2 litres) a été évaluée pour la DCO, la couleur, la turbidité des effluents textiles réels.



Figure VI.22. Effluents textiles réels avant et après traitement d'électrocoagulation

La valeur moyenne de λ_{\max} s'est avérée être de 571 nm. Il a été étudié au cours du traitement que presque toute la couleur des effluents textiles réels disparaît, produisant une solution pratiquement jaunâtre après qu'elle était très noire (efficacité d'élimination de la couleur ~ 97 %). L'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité s'est également avérée prometteuse (90,31 %), (91,18 %) respectivement dans les conditions de fonctionnement mentionnées.

VI.5. Caractérisation des électrodes recyclées avant et après traitement par électrocoagulation

Les tableaux 4 et 5 représentent la composition élémentaire du métal des électrodes produites par XRF (X-ray fluorescence)

Tableau VI.4. Composition élémentaire du métal des électrodes produites par XRF (X-ray fluorescence) avant traitement par électrocoagulation

Al	Si	P	S	Ti	V	Cr
309.7KCps	8.9 KCps	2.2 KCps	20.6 KCps	0.1 KCps	3.9 KCps	
18.100 %	0.508 %	0.0234 %	0.236 %	0.002 %	0.082 %	14.390 %
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
56.3 KCps		5.0 KCps	9.3 KCps	6.8 KCps	1.2 KCps	0.0 KCps
0.858 %	65.142 %	0.023 %	0.251 %	0.139 %	0.013 %	0.006 %
Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W
1.0 KCps	2.2 KCps	58.9 KCps	0.1 KCps	-0.1 KCps	-0.2 KCps	-0.3 KCps
0.000 %	0.000 %	0.164 %	0.0041 %	0.011 %	0.009 %	0.038 %
Pb	Bi	Échelle d'int				
0.2 KCps	-0.1 KCps					
0.000 %	0.000 %	0.8893				

Tableau VI.5. Composition élémentaire du métal des électrodes produites par XRF (X-ray fluorescence) après traitement par électrocoagulation

Al	Si	P	S	Ti	V	Cr
237.9KCps	7.9 KCps	2.2 KCps	17.7 KCps	-0.1 KCps	4.0 KCps	
14.595 %	0.445 %	0.0235 %	0.205 %	0.001 %	0.086 %	15.001 %
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
55.5 KCps		5.0 KCps	9.4 KCps	6.8 KCps	1.1 KCps	0.1 KCps
0.879 %	68.067 %	0.023 %	0.267 %	0.147 %	0.013 %	0.007 %
Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W
1.0 KCps	2.1 KCps	59.0 KCps	0.1 KCps	-0.1 KCps	-0.2 KCps	-0.3 KCps
0.000 %	0.000 %	0.176 %	0.0033 %	0.011 %	0.009 %	0.039 %
Pb	Bi	Échelle d'int				
0.2 KCps	-0.0 KCps					
0.000 %	0.000 %	0.9235				

Au cours du processus d'électrocoagulation, la quantité d'aluminium diminue considérablement par rapport aux autres composants, ce qui vérifie la présence du mécanisme d'électrocoagulation (qui est basé sur les réactions de dissolution anodique).

VI.6. Consommation d'énergie et coût de traitement de l'EC

Dans cette partie, le coût estimé du procédé de traitement par électrocoagulation et la consommation d'énergie sont réalisés, après 60 minutes d'électrolyse avec des électrodes en

aluminium recyclées ; la consommation d'énergie et le coût du traitement sont calculés pour différentes intensités de courant appliquées.

Le Coût opérationnel C_0 est donné par la formule suivante [172] :

$$C_0 = aC_{\text{énergie}} + bC_{\text{Al}^{3+}\text{electrode}} \quad (\text{VI-10})$$

Où :

a et b sont des ratios concernant le prix de l'énergie du marché algérien de l'année 2022.

$C_{\text{énergie}}$: Consommation énergétique

$C_{\text{Al}^{3+}\text{électrode}}$: Consommation en aluminium

Ils sont de l'ordre de : $a = 1.904 \text{ DA/kWh}$ [173]

Et $b = 250 \text{ DA/kg d'aluminium recyclé}$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau VI.6. Consommation d'énergie et coût de traitement par procédé EC

Expériences	Intensité (A)	Voltage (V)	C (Al ³⁺) (g/L)	b (DA/g)	Energie consommée (Kwh/m ³)	Coût Total (DA/m ³)
Exp 1	0.13	1.5	0.0218	0.0055	$9.75 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$
Exp 2	0.2	1.7	0.0336	0.0084	$1.70 \cdot 10^{-1}$	$6,05 \cdot 10^{-1}$
Exp 3	0.28	1.9	0.0470	0.0117	$2.66 \cdot 10^{-1}$	1.06
Exp 4	0.3	2.1	0.0503	0.0126	$3.15 \cdot 10^{-1}$	1.23
Exp 5	0.4	2.3	0.0671	0.0168	$4.60 \cdot 10^{-1}$	2.00
Exp 6	0.47	2.5	0.0789	0.0197	$5.88 \cdot 10^{-1}$	2.67

Le tableau VI.6 montre que la consommation d'énergie augmente avec l'intensité du courant. Ces observations sont en bon accord avec les données déjà rapportées dans la littérature pour les eaux usées des industries textiles. Par conséquent, l'intensité du courant électrique est un paramètre important pour réduire l'apport d'énergie [174]. Et d'après les résultats du calcul du coût du traitement d'électrocoagulation, on constate que ce dernier augmente avec l'intensité du courant. En revanche, on peut considérer que pour une intensité de 0,28 A (intensité optimale), le coût de traitement est de 1.06 DA/L ($6.80 \cdot 10^{-3} \text{ \$/m}^3$) d'eau traitée pour les électrodes en aluminium recyclées.

VI.7. Conclusion

Dans cette étude, l'approche de la méthodologie de surface de réponse (RSM) avec le plan composite centré (CCD) a été appliquée pour développer des modèles mathématiques et d'optimiser les paramètres du processus (pH, distance entre les électrodes et intensité du courant) pour l'élimination des colorants textiles poly noire par le processus d'électrocoagulation utilisant des électrodes en aluminium recyclées.

Lors de la modélisation, les valeurs des coefficients de détermination du taux de décoloration pour $t = 30, 45$ et 60 min sont $R^2 = 94,84, 96,29$ et $96,26$ % respectivement, suggérant une forte significativité des modèles obtenus, qui sont en bon accord avec les données expérimentales, et toutes les valeurs obtenues ont atteint une bonne adéquation et un niveau satisfaisant. L'interaction entre les variables de processus a été évaluée à l'aide des tracés 2D et 3D obtenus. Les valeurs optimales des différents paramètres (pH, distance entre électrodes et intensité du courant) donnent des rendements très satisfaisants.

- Pour un temps de traitement de 30 min, le taux de décoloration maximal atteint 90,87 % correspondant à un pH initial de 7,28, une distance entre les électrodes de 2,74 cm et une intensité de courant de 0,26 A ;
- Pour $t = 45$ min, le taux de décoloration maximal est de 96,51 % correspondant à un pH initial de 7,29, une distance de 2,27 cm et une intensité de courant de 3,15 A.
- Pour $t = 60$ min, le taux maximal de décoloration dépasse 99 % pour un pH initial de 7,46, une distance de 1,2 cm avec une intensité de 0,28 A ; ce qui correspond aux paramètres optimaux pour l'élimination du colorant poly noir par le procédé d'électrocoagulation.
- Les conditions opératoires optimisées de l'électrocoagulation étaient également applicables pour évaluer l'efficacité du traitement des effluents textiles réels, et en amont éliminer efficacement de la couleur.

Le coût de traitement par ce procédé (EC) avec de l'aluminium recyclé est relativement faible par rapport aux autres méthodes $1,06$ DA ($6.80.10^{-3}$ \$) / m^3 d'eau traitée, ce qui correspond à une consommation énergétique de $2.66.10^{-1}$ kWh/ m^3 . Dans l'ensemble des résultats, le processus d'électrocoagulation s'est avéré efficace, peu coûteux et une alternative prometteuse aux procédures de traitement conventionnelles pour éliminer le colorant poly noir.

VII.1. Introduction

Dans cette étude, le traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation (EC) à l'aide d'électrodes en aluminium recyclé (qui ont été préparées à partir du recyclage de vieilles plaques d'immatriculation de véhicules) et la combinaison des processus d'électrocoagulation-microfiltration (EC-MF) ont été étudiés (pour un volume =1litre). Le procédé d'EC a été étudié dans plusieurs conditions telles que le temps de réaction, les différentes intensités de courant, la distance inter-électrodes et le mode de connexion électrique. Afin de traiter un échantillon d'effluent textile non traité fourni par une usine algérienne, ce travail vise à optimiser le procédé EC en utilisant des électrodes en aluminium recyclé comme traitement et comme prétraitement du procédé MF. Il vise également à optimiser le procédé EC-MF en utilisant la méthodologie de surface de réponse de Box-Behnken.

VII.2. Optimisation des paramètres d'EC

VII.2.1. Effet du temps de réaction

La détermination du temps de traitement électrochimique est nécessaire afin de savoir les conditions expérimentales optimales pour la décoloration de l'effluent de textile [175,176]. L'effet du temps de l'électrolyse sur l'abattement de la couleur, la turbidité et l'efficacité de l'élimination de la DCO ont été étudiés. Pour faire cette étude cinétique nous avons traité les échantillons à pH = 7.4, avec un courant imposé de 0.30A. La figure VII.1 montre que l'abattement de la couleur, la turbidité et l'efficacité de l'élimination de la DCO augmentent avec le temps de réaction jusqu'à 100 minutes avant de devenir constants et de ne plus augmenter. Cela pourrait être dû à une réduction de la quantité de réduction cathodique et au développement des floccs électro-coagulants [177]. Par conséquent, 100 min est désigné comme le temps de réaction optimal auquel on obtient des efficacités d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO de 85.21 % à $\lambda_{\max} = 533$ nm, 86.41 % à $\lambda_{\max} = 571$ nm, 85.17 % et 80.21 %, respectivement.

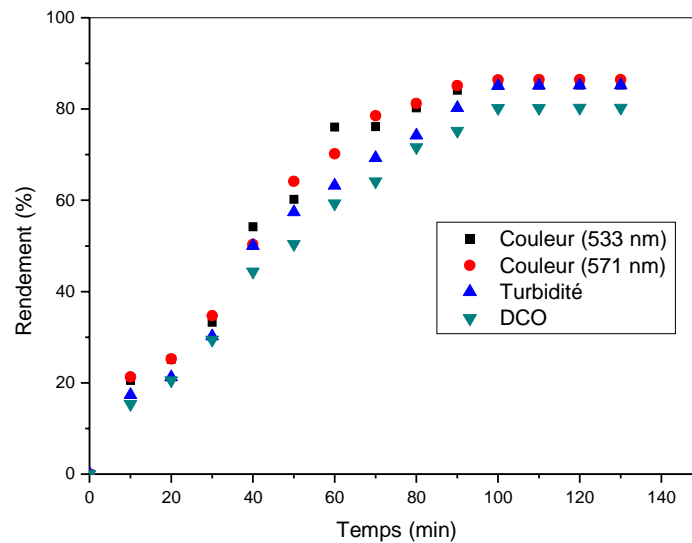


Figure VII.1. Effet du temps de réaction sur les efficacités de l'élimination (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58).

VII.2.2. Effet de l'intensité de courant

La teneur en coagulant est directement liée à l'efficacité du traitement des eaux en général et des eaux colorées en particulier. Dans notre cas, la désintégration des électrodes crée le coagulant [177]. En raison de la désintégration rapide des électrodes, le temps de traitement diminue lorsque la densité de courant augmente. En conséquence, les particules de polluants deviennent plus instables. De plus, lorsque la densité de courant augmente, les bulles d'hydrogène se produisent à un taux plus élevé et deviennent plus petites. Tous ces phénomènes sont avantageux pour une élimination efficace de la pollution par flottation [178]. Il est crucial de comprendre l'impact de l'intensité du courant lorsqu'il est appliqué aux bornes des électrodes. Pour établir l'effet de l'intensité de courant appliqué sur le traitement d'effluent textile par le procédé d'EC, nous avons établi les mêmes essais avec différentes intensités de courant (0.15 ; 0.2 ; 0.25 ; 0.30, 0.35 et 0.40A). La figure VII.2 montre la variation de l'efficacité d'élimination en fonction des différentes intensités de courant appliquées.

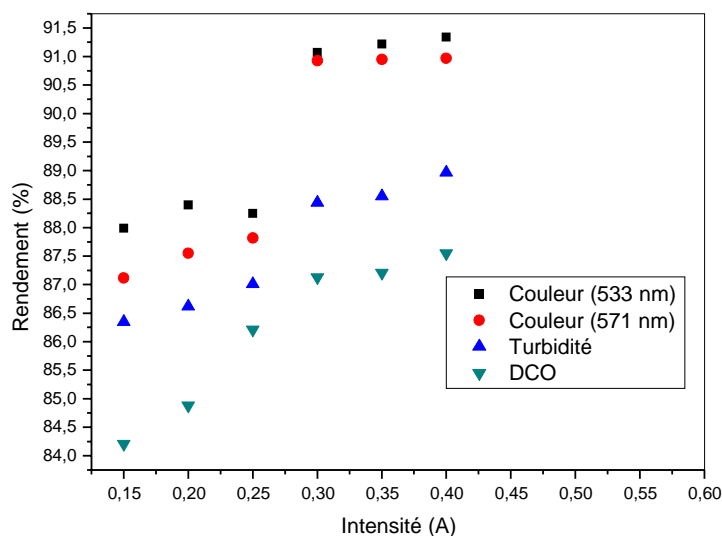


Figure VII.2. Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité de l'élimination (Dis = 1 cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58, temps de réaction = 100min).

A la lecture de ces graphiques figure VII.2, on peut observer que les efficacités de l'élimination de la DCO, de turbidité et l'abattement de la couleur augmentent avec l'augmentation de l'intensité du courant, cependant, une très faible augmentation de 3% est observée de 0,30 à 0,40A. La quantité accrue d'ions produits sur les électrodes, qui favorise la déstabilisation des molécules polluantes et, finalement, l'agglomération des floccs induits, avec une augmentation du dégagement d'hydrogène, peut être la cause de l'efficacité d'élimination des impuretés plus élevée avec l'augmentation de l'intensité du courant [179]. L'efficacité d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO a suivi les mêmes tendances croissantes avec l'augmentation de la tension appliquée et une efficacité d'élimination maximale de 91,07% à $\lambda_{\max} = 533\text{nm}$, 90,93% à $\lambda_{\max} = 571\text{nm}$, 88,44% et 87,13%, respectivement, avec une tension extrême de 3,2 V. Les études précédentes ont été qu'à des intensités de courant élevées, l'étendue de la dissolution anodique de l'aluminium augmente, produisant plus de précipité pour l'élimination des polluants, l'intensité du courant a un impact significatif sur la cinétique de la réduction de la DCO. De plus, lorsque l'intensité du courant augmente, la taille des bulles diminue et le taux de création de bulles augmente. Ces deux effets sont avantageux pour l'élimination élevée des polluants par la flottation H₂ [155].

VII.2.3. Effet de la distance inter-électrodes

La distance inter-électrode est aussi un paramètre important à déterminer puisqu'il définit le volume relatif d'électrolyte par unité de surface de l'électrode [180]. Plusieurs chercheurs ont étudié l'impact de la distance inter-électrode sur l'efficacité de l'élimination des polluants par EC. Cette distance dépend de la nature des polluants, de la structure des électrodes [180, 181]. Pour étudier l'influence de la distance inter-électrodes sur l'efficacité du traitement, nous avons répété les mêmes essais avec différentes distances inter-électrodes de 1 à 5cm, tout en fixant les autres paramètres. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VII.3.

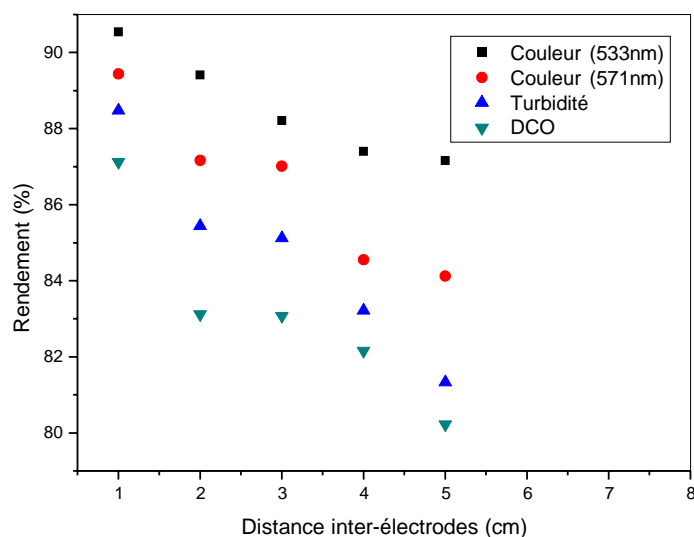


Figure VII.3. Effet de la distance inter-électrode sur l'efficacité d'élimination.

(Int = 0.3A ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58, temps de réaction = 100min).

La figure VII.3 montre, une diminution de l'efficacité du traitement a été observée lorsque l'espace entre les électrodes a été augmenté, et il a été remarqué que la meilleure efficacité d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO était d'environ 90,54% à $\lambda_{\max} = 533\text{nm}$, 89,44% à $\lambda_{\max} = 571\text{nm}$, 88,47% et 87,12% respectivement pour une distance de 1cm. Lorsque la distance est supérieure à 1 cm, les interactions moléculaires entre les ions et les polymères d'hydroxyde deviennent faibles, ce qui réduit l'efficacité du traitement [178]. La distance inter-électrodes détermine les effets électrostatiques, donc plus cette distance augmente, plus le mouvement des ions générés est lent et moins ils ont la possibilité de

s'agréger et de produire des floccs. Cette perte d'efficacité est probablement le résultat d'hydroxyde d'aluminium, qui aura un impact négatif sur la cinétique de la décoloration [179]. En plus, le dégagement de l'hydrogène H_2 à la cathode à la faible distance (Dis=1 cm) permet le phénomène de flottation d'extraire les floccs ce qui va améliorer l'efficacité du traitement. La densité de courant augmente considérablement lorsque l'on travaille avec des distances inter-électrodes très faibles, ce qui peut entraîner des courts-circuits [180]. Il se trouve ainsi que la distance inter-électrode dans notre étude soit de 1cm, cette distance est celle qui est généralement recommandée par plusieurs chercheurs [47].

VII.2.4. Influence du type de connexion électrique

Afin d'améliorer les performances de l'EC à deux électrodes, il est nécessaire d'utiliser d'autres modes de connexions monopolaire (MP) (en série (MPS), en parallèle (MPP)) et bipolaire (BP) avec plusieurs électrodes (de 4 à 8) pour avoir une grande surface active. Ces trois modes de connexion diffèrent dans leurs expressions de la tension électrique et de l'intensité du courant dans la cellule d'électrolyse [183].

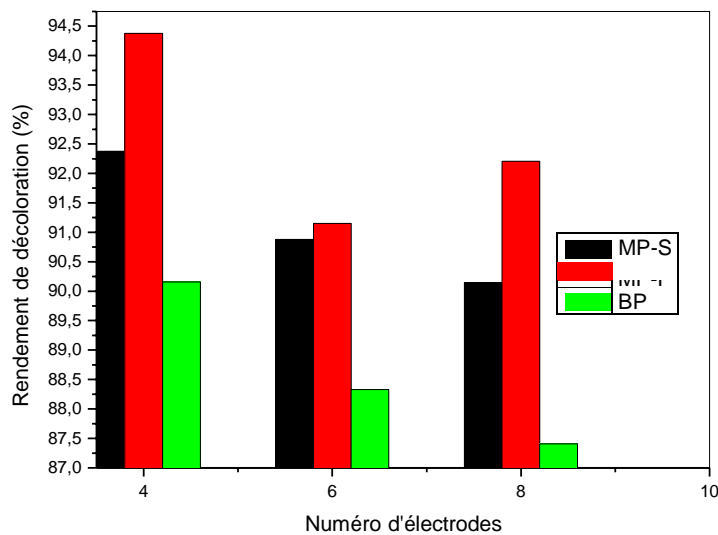


Figure VII.4. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité de l'élimination de la couleur (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min ; $\lambda_{max} = 533nm$)

La figure VII.4 montre, que la décoloration (à $\lambda_{\max} = 533\text{nm}$) avec le mode monopolaire en parallèle (MP-P) atteint 94.8 % alors qu'elle atteint 92.38% et 90.16% pour le monopolaire en série (MP-S) et le système bipolaire (BP), respectivement (avec 4 électrodes).

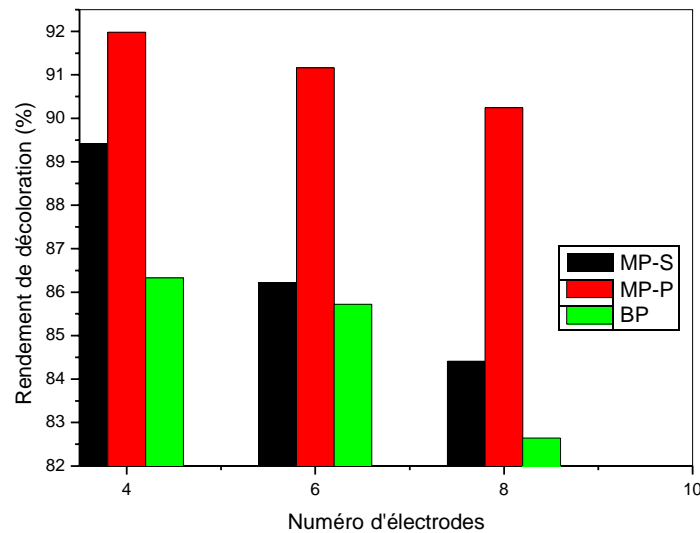


Figure VII.5. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité de l'élimination de la couleur (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min ; $\lambda_{\max} = 571\text{nm}$)

Comme le montre la Figure VII.5, la décoloration (à $\lambda_{\max} = 571\text{nm}$) avec le monopolaire en parallèle (MP-P) atteint 91,98 % alors qu'elle atteint 89,41 % et 86,33 % pour le monopolaire en série (MP-S) et le système bipolaire (BP), respectivement (avec 4 électrodes).

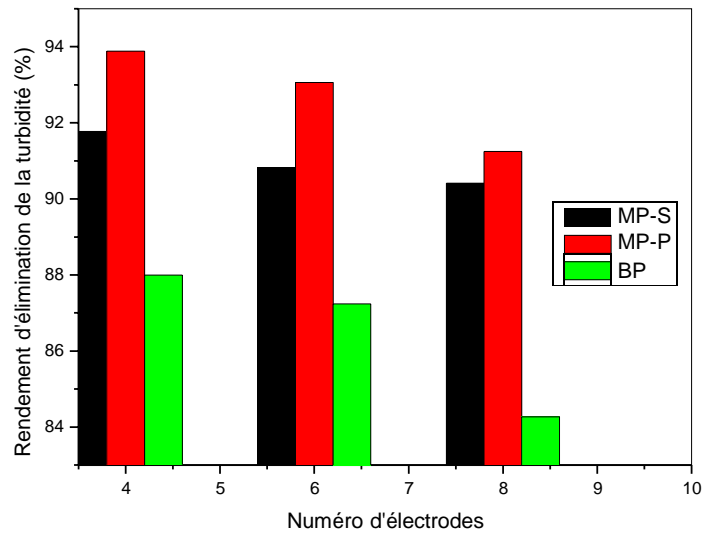


Figure VII.6. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité d'élimination de la turbidité (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min)
La figure VII.6 montre que l'élimination de la turbidité avec le monopolaire en parallèle (MP-P) atteint 93.88 % alors qu'elle atteint 91.77% et 87.99% pour le monopolaire en série (MP-S) et le système bipolaire (BP), respectivement (avec 4 électrodes).

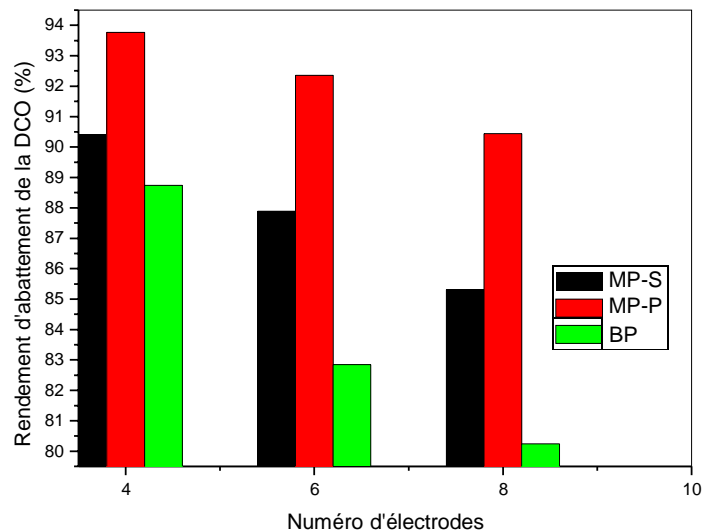


Figure VII.7. Effet du type de connexion électrique sur l'efficacité d'élimination de la DCO (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min)

Comme le montre la Figure VII.7, l'élimination de la DCO avec le monopolaire en parallèle (MP-P) atteint 93,77 % alors qu'elle atteint 90,41 % et 88,74 % pour le monopolaire en série (MP-S) et le système bipolaire (BP), respectivement (avec 4 électrodes). Le matériau des électrodes et le mode de connexion des électrodes jouent un rôle significatif dans l'analyse des coûts du procédé d'électrocoagulation. Kobya et al. (2011) ont indiqué que le mode MP-P est le plus rentable pour les électrodes en aluminium et en fer [184].

VII.3. Les caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par électrocoagulation

Les caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par électrocoagulation sont regroupées dans le tableau VII.1 suivant :

Tableau VII.1. Caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par électrocoagulation [185].

Paramètres	Valeurs	Valeurs limites
pH _{final}	8.25	6.5-8.5
Turbidité (NTU)	92.05	-
Conductivité (ms/cm)	11.07	-
Température (°C)	18.3	-
MES (mg/L)	83.21	35
DCO mgO ₂ /L ₁	210	120
COT (ppm)	91	-

Le rôle de l'électrocoagulation dans la réduction de la DCO et la décoloration des effluents peut être décrit comme suit [10] :

- L'aluminium n'ayant qu'un seul état d'oxydation, il réagit presque entièrement avec les composés organiques pour générer des composés insolubles.

- Le pH de l'effluent textile (7,58 - 8,25) améliore la diminution de la DCO puisque la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $[Al(OH)_3]$ a son minimum à un pH plus bas proche de 4,
- Le dégagement d'oxygène à la cathode lors de l'utilisation d'électrodes en aluminium peut réduire les besoins en oxygène.
- Les colorants réactifs sont généralement plus faciles à réduire par oxydation chimique, tandis que les colorants azoïques sont généralement plus sensibles à la réduction chimique. Les colorants dispersés prennent rarement part aux réactions chimiques en phase aqueuse en raison de leur solubilité limitée. On peut penser que le traitement électrochimique pourrait fournir une méthode générale de décoloration d'une matrice de couleurs textiles car il combine l'oxydation, la réduction, l'adsorption, la coagulation et la flottation dans un seul réacteur.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination des polluants par électrocoagulation est possible avec des réductions très satisfaisantes. Le tableau montre des valeurs de DCO et de MES significativement supérieures à la valeur des normes (120 mg de O_2/L - 35 mg/L).

VII.4. Traitement d'effluent textile par le procédé hybride EC-MF

VII.4.1. Optimisation de la pression transmembranaire (PTM)

La pression transmembranaire a été variée de 0.6 à 1.2 bar. Les résultats expérimentaux montrent que l'efficacité d'élimination augmente avec la PTM et des valeurs constantes ont été obtenues pour une $PTM > 1$ bar. Ce résultat suggère que 1,2 bar est la valeur optimale de PTM pour les expériences de microfiltration.

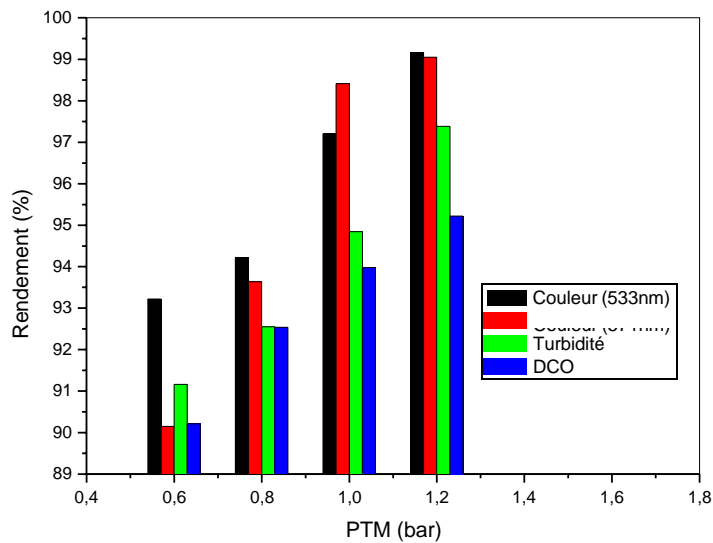


Figure VII.8. Effet du PTM sur l'efficacité d'élimination (pH = 7.58; temps de réaction = 20min ; $\lambda_{\text{max}} = 533\text{nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 571\text{nm}$)

VII.4.2. Traitement des effluents textiles dans des conditions optimales

Trois paramètres ont été préalablement optimisés : pour l'étape d'EC, l'intensité du courant, la distance inter-électrodes et le mode de connexion électrique ont été optimisés respectivement à 0,30A, 1cm et 4 électrodes (MP-P) ; pour l'étape MF, les expériences ont été réalisées à 1,2 bar comme la PTM optimale. Pendant les expériences, la pression de fonctionnement et le débit du perméat ont été mesurés afin de contrôler la performance du processus de microfiltration. Des échantillons de perméat ont été prélevés pour évaluer la qualité de l'eau. Avant de commencer les études, la perméabilité de la membrane à l'eau a été déterminée, puis confirmée après le nettoyage des membranes. L'étude des performances de l'hybride EC-MF dans des conditions optimisées est présentée dans la Figure VII.9.

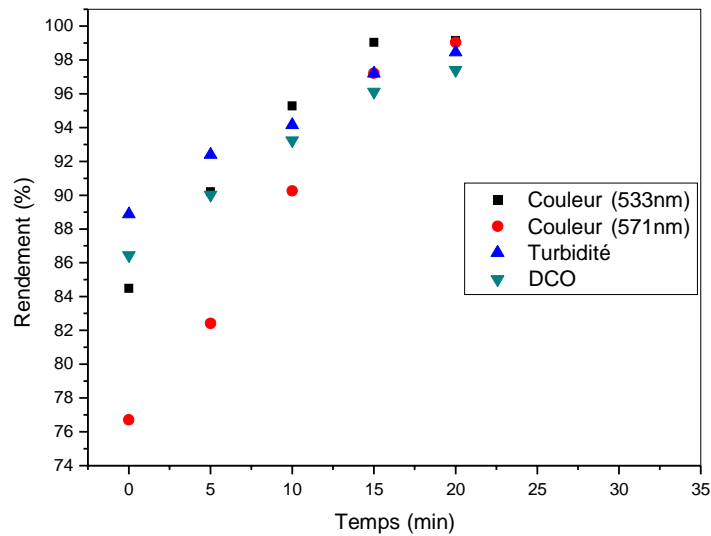


Figure VII.9. Efficacité d'élimination des effluents textiles utilisés après traitement par EC-MF (Int = 0.3A ; Dis = 1cm ; [NaCl] = 1g/L, pH = 7.58 L ; temps de réaction = 100min, PTM=1.2bar)

Des efficacités d'élimination considérables ont été obtenues pour tous les paramètres analysés. En effet, les résultats expérimentaux montrent que plus de 99% d'efficacité d'élimination a été observée pour la couleur, et plus de 97% pour la turbidité et la DCO. Les résultats expérimentaux, ont indiqué que le traitement d'électrocoagulation suivi des procédés de microfiltration étaient très efficaces et étaient capables d'améliorer la qualité de l'effluent des eaux usées textiles traitées.

Tableau VII.2. Caractéristiques des effluents textiles utilisés après traitement par EC-MF.

Paramètres	Valeurs	Valeurs limites
pH _{final}	8.26	6.5-8.5
Turbidité (NTU)	2.05	-
Conductivité (ms/cm)	10.12	-
Température (°C)	18.7	-
MES (mg/L)	1.5	35
DCO (mgO ₂ /L)	5.02	120
COT (ppm)	3.21	-

Ainsi, les rejets obtenus après traitement (EC-MF) peuvent être directement déversés dans les cours d'eau ou mélangés aux eaux urbaines pour être traités par les stations d'épuration sans risque de perturber le fonctionnement de ces dernières. En tenant compte des observations précédentes, nous pouvons conclure que l'utilisation de l'EC comme prétraitement du procédé MF a amélioré la qualité de l'effluent textile traité. La combinaison des procédés d'électrocoagulation et de microfiltration a permis une réduction significative des polluants des eaux usées.

VII.4.3. Les concentrations des colorants dans le rejet textile

Les figures (VII.10 et VII.11) représentent les concentrations des colorants textiles (poly noire et rouge azucryl) dans le rejet réel avant et après les traitements par EC et par EC-MF.

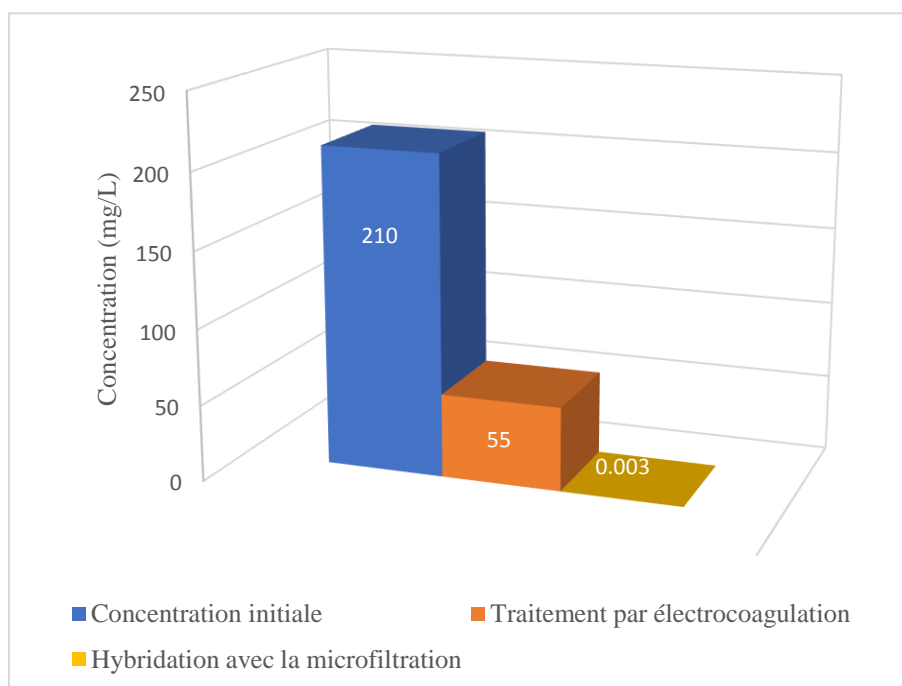


Figure VII.10. Variation de concentration du colorant « poly noire » dans le rejet après le traitement par électrocoagulation et l'hybridation électrocoagulation-microfiltration

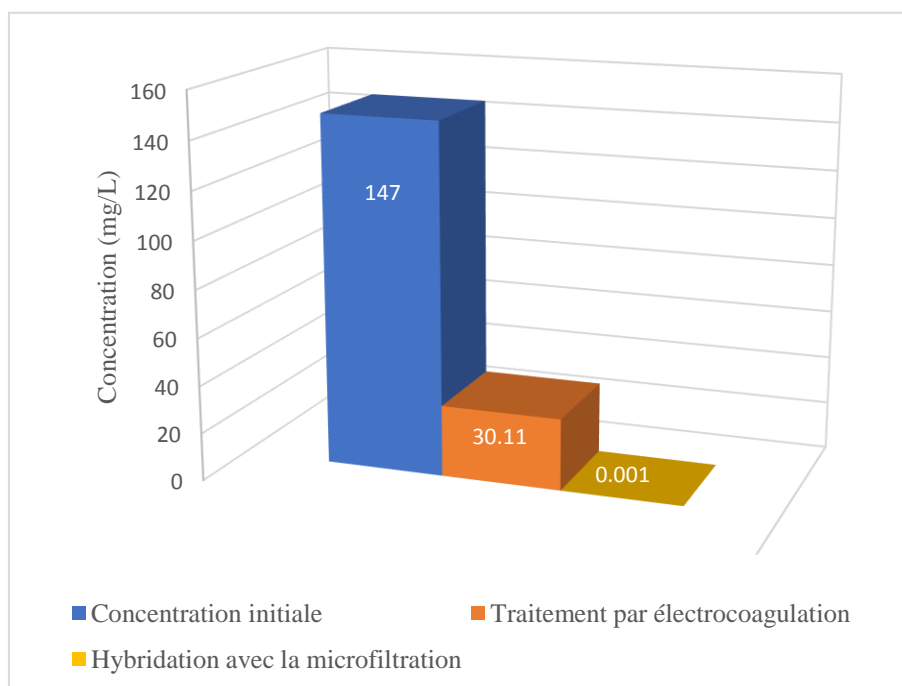


Figure VII.11. Variation de concentration du colorant « rouge azucryl » dans le rejet après le traitement par électrocoagulation et l'hybridation électrocoagulation-microfiltration

VII.5. Optimisation de la combinaison EC-MF par la méthodologie de surface de réponse (MSR)

VII.5.1. Conception expérimentale

La méthode des surfaces de réponse (RSM) est un ensemble de techniques mathématiques qui se base sur la conception expérimentale pour déterminer la portée des variables d'entrée indépendantes. Cette méthode permet, grâce à des modèles mathématiques empiriques, de déterminer une relation d'approximation entre les réponses de sortie (Y1, Y2, Y3, Y4), et les variables d'entrée (X1, X2, X3), pour optimiser les paramètres du procédé, afin d'atteindre des réponses souhaitables [186]. Afin d'évaluer l'influence des paramètres de fonctionnement sur les efficacités d'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 533$ et 571nm), de la turbidité et de la DCO des eaux usées textile, trois facteurs principaux à deux niveaux chacun ont été choisis : l'intensité du courant (A) (Int), la distance inter-électrodes (cm) (Dis) et la pression transmembranaire (bar) (PTM) comme indiqué dans le tableau VII.3.

Tableau VII.3. Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken.

Facteurs	Variable	Niveaux codés des variables		
		-1	0	+1
Int	Intensité de courant (A)	0.15	0.275	0.40
Dis	Distance inter-electrode (cm)	1	3	5
TPM	Pression Transmembrane(bar)	0.6	0.9	1.2

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs, composé de quinze essais dont trois au centre du domaine (essais 13, 14 et 15) et des réponses expérimentales (taux de décoloration, taux d'abattement de la turbidité, et de la DCO) est représenté ci-après (Tableau VII.4).

Tableau VII.4. Matrice du plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales.

EXP	Les variables indépendantes			Réponse (Y, %)			
	Intensité de courant (A)	Distance inter-electrode (cm)	Pression Transmembrane (bar)	% de décoloration ($\lambda_{max} = 533nm$)	% de décoloration ($\lambda_{max} = 571nm$)	% d'élimination de la turbidité	% d'élimination de la DCO
	Int	Dis	TPM	Y1	Y2	Y3	Y4
1	-1(0.15)	-1 (1)	0 (0.9)	94,31	92,38	89,31	91,17
2	+1 (0.40)	-1 (1)	0 (0.9)	95,21	94,02	91,13	92,46
3	-1 (0.15)	+1 (5)	0 (0.9)	91,13	90,15	87,94	87,45
4	+1 (0.40)	+1 (5)	0 (0.9)	93,22	91,37	88,49	89,41
5	-1 (0.15)	0 (3)	-1 (0.6)	90,38	95,66	92,31	93,66
6	+1 (0.40)	0 (3)	-1 (0.6)	92,21	96,47	94,22	94,21
7	-1 (0.15)	0 (3)	+1 (1.2)	94,82	97,25	96,31	95,12
8	+1 (0.40)	0 (3)	+1 (1.2)	95,22	98,31	97,21	96,96
9	0 (0.275)	-1 (1)	-1 (0.6)	92,25	96,34	96,87	94,35
10	0 (0.275)	+1 (5)	-1 (0.6)	93,22	94,38	92,38	91,17
11	0 (0.275)	-1 (1)	+1 (1.2)	99,15	99,05	98,45	97,41
12	0 (0.275)	+1 (5)	+1 (1.2)	96,41	98,21	96,88	96,88
13	0 (0.275)	0 (3)	0 (0.9)	97,1	97,12	95,13	94,28
14	0 (0.275)	0 (3)	0 (0.9)	97,1	97,13	95,12	94,28
15	0 (0.275)	0 (3)	0 (0.9)	97,1	97,13	95,13	94,28

VII.5.2. Analyse et interprétation des réponses par le plan de Box-Behnken

Dans cette étude, l'électrocoagulation et la microfiltration ont été étudiées pour traiter les eaux usées textiles dans différentes conditions de fonctionnement telles que l'intensité du courant (0.15 - 0.40A), la distance inter-électrodes (1 - 5cm) et la pression transmembranaire (0.6 - 1.2bar) en utilisant l'aluminium recyclé comme des électrodes. Trois facteurs avec trois niveaux de conception de surface de réponse de Box-Behnken ont été employés pour optimiser et étudier l'effet des variables de processus sur les réponses telles que la décoloration, l'abattement de la turbidité et l'élimination de la demande chimique en oxygène

(DCO). La matrice de conception des variables ((intensité du courant (Int), distance inter-électrode (Dis), pression transmembranaire (PTM)) dans les domaines codées et non codées par la conception Box-Behnken est présentée dans le tableau VII.3, ainsi que les valeurs prédites et expérimentales des réponses (Taux de décoloration ($\lambda_{\max} = 533 \text{ nm}$) (Y1), Taux de décoloration ($\lambda_{\max} = 571 \text{ nm}$) (Y2), élimination de la turbidité (Y3) et élimination de la DCO (Y4)). Les valeurs prédites des réponses ont été obtenues à partir de techniques de la signification de modèles quadratiques pour le pourcentage d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO en utilisant le logiciel Minitab 17. Les fonctions de réponse avec les coefficients déterminés pour la couleur, la turbidité et l'élimination de la DCO sont présentées par les équations (VII-1), (VII-2), (VII-3) et (VII-4).

$$\begin{aligned} Y1 = & 97.100 + 0.652\text{Int} - 0.868\text{Dis} + 2.193\text{PTM} - 2.866\text{Int} \times \text{Int} \\ & - 0.766\text{Dis} \times \text{Dis} - 1.076\text{PTM} \times \text{PTM} + 0.298\text{Int} \\ & \times \text{Dis} - 0.357\text{Int} \times \text{PTM} - 0.928\text{Dis} \times \text{PTM} \end{aligned} \quad (\text{VII-1})$$

$$\begin{aligned} Y2 = & 97.127 + 0.591\text{Int} - 0.591\text{Dis} + 1.246\text{PTM} - 2.610\text{Int} \times \text{Int} \\ & - 2.537\text{Dis} \times \text{Dis} + 2.405\text{PTM} \times \text{PTM} - 0.105\text{Int} \times \text{Dis} \\ & + 0.062\text{Int} \times \text{PTM} + 0.280\text{Dis} \times \text{PTM} \end{aligned} \quad (\text{VII-2})$$

$$\begin{aligned} Y3 = & 95,127 + 0,647 \text{ Int} - 1,259 \text{ Dis} + 1,634 \text{ PTM} \\ & - 3,521 \text{ Int} \times \text{Int} - 2,388 \text{ Dis} \times \text{Dis} \\ & + 3,407 \text{ PTM} \times \text{PTM} - 0,317 \text{ Int} \times \text{Dis} \\ & - 0,253 \text{ Int} \times \text{PTM} + 0,730 \text{ Dis} \times \text{PTM} \end{aligned} \quad (\text{VII-3})$$

$$\begin{aligned} Y4 = & 94,280 + 0,705 \text{ Int} - 1,310 \text{ Dis} + 1,623 \text{ PTM} \\ & - 2,061 \text{ Int} \times \text{Int} - 2,096 \text{ Dis} \times \text{Dis} \\ & + 2,769 \text{ PTM} \times \text{PTM} + 0,168 \text{ Int} \times \text{Dis} \\ & + 0,322 \text{ Int} \times \text{PTM} + 0,662 \text{ Dis} \times \text{PTM} \end{aligned} \quad (\text{VII-4})$$

Avec :

Y₁ : Taux de décoloration ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$) (%) ;

Y₂ : Taux de décoloration ($\lambda_{\max} = 571\text{nm}$) (%) ;

Y₃ : Abattement de la turbidité (%) ;

Y₄ : Abattement de la COD (%).

Les coefficients de détermination R^2 (Tableau VII.5) représentent le pourcentage de la variation de la réponse traduit par sa relation avec une ou plusieurs variables de prédiction, la valeur est calculée par le rapport de la somme des carrés du modèle sur la somme totale des carrés [187]. Le coefficient de détermination R^2 est toujours compris entre 0 et 1, et devrait être supérieur à 0.8 pour un modèle raisonnable, le modèle est ajusté aux données si la valeur R^2 est élevée (relation relative) ; cependant, le coefficient de détermination R^2 est utilisé seulement pour juger la qualité du modèle, tandis que, la validation du modèle mathématique nécessite la comparaison des deux valeurs F (de Fisher) du modèle et du manque d'ajustement avec celles critiques obtenues à partir du tableau de Fisher pour un risque donné. Les résultats obtenus ont montré que le modèle est représentatif et confirme la forte corrélation qui existe entre les rendements (les réponses Y) et les facteurs sélectionnés pour Y1, Y2, Y3, et Y4 avec un R^2 de 97.30%, 98.11% et 99.59, 96.48 respectivement. L'analyse des données expérimentales a été réalisée en utilisant le logiciel Minitab 17 et la validation statistique du modèle a été effectuée par ANOVA avec un niveau de confiance de 95%.

Analyse de Variance des réponses

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures Y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures [187,188]. L'étude (ANOVA) présentée dans le tableau (VII.5) est nécessaire pour tester la signification et l'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux. Une valeur F élevée indique que le modèle est significatif, la valeur F obtenue par le modèle doit être supérieure à la valeur tabulée donnée par la table de Fisher pour confirmer que le modèle constitue un bon prédicteur des résultats expérimentaux ; D'autre part, les probabilités (P) sont utilisées comme un outil pour indiquer la signification du modèle et vérifier la signification de chacun de ses coefficients, qui sont nécessaires pour comprendre le modèle représentant les interactions mutuelles entre les variables choisies [189]. Le coefficient ou l'interaction la plus significative correspond à la largeur d'amplitude de la valeur de t de student et à la plus petite valeur de P. Pour déterminer les effets qui sont statistiquement significatifs dans le modèle on étudie la valeur de p (p-value) qui est la probabilité qui mesure le degré de certitude, la valeur de p du modèle est comparée à un seuil de signification pour chaque médicament. En général, un seuil de signification (noté alpha ou α) représente le risque qui correspond au niveau de confiance choisi dans l'analyse statistique, pour un seuil de signification de 0.05 qui indique 5 % de risques et

Chapitre VII : Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation à l'aide d'électrodes recyclées et par procédé hybride électrocoagulation-microfiltration avec optimisation par le plan Box-Behnken

correspondant à un niveau de (confiance de 95%, cela veut dire que le modèle explique la variation dans la réponse [190].

Tableau VII.5. L'analyse de la variance (ANOVA)

Réponse (Y, %)	Source	DF	SS	MS	F-value	p-value
Y ₁	Model	9	86.120	9.5689	20.03	0.002
	Linear	3	47.8829	15.9610	33.41	0.001
	Square	3	33.9307	11.3102	23.68	0.002
	Way Interaction	3	4.3063	1.4354	3.00	0.134
	Error	5	2.3884	0.4777		
	Lack-of-Fit	3	2.3884	0.7961	*	*
	Pure Error	2	0.0000	0.0000		
	Total	14	88.5084			
	S			R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
		0.691144	97.30%	92.44%	56.82%	
Y ₂	Model	9	97.0950	10.7883	28.81	0.001
	Linear	3	22.5945	7.5315	20.11	0.003
	Square	3	74.1271	24.7090	65.98	0.000
	Way Interaction	3	0.3733	0.1244	0.33	0.803
	Error	5	1.8724	0.3745		
	Lack-of-Fit	3	1.8723	0.6241	23.25	0.000
	Pure Error	2	0.0001	0.0000		
	Total	14	98.9674			
	S			R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
		0.611946	98.11%	94.70%	69.73%	
Y ₃	Model	9	157.326	17.4806	133.83	0.000
	Linear	3	37.383	12.4609	95.40	0.000
	Square	3	117.153	39.0510	298.97	0.000
	Way Interaction	3	2.790	0.9300	7.12	0.030
	Error	5	0.653	0.1306		
	Lack-of-Fit	3	0.653	0.2177	30.25	0.000
	Pure Error	2	0.000	0.0000		
	Total	14	157.979			
	S			R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
		0.361412	99.59%	98.84%	93.39%	
Y ₄	Model	9	105.771	11.7523	15.21	0.004
	Linear	3	38.765	12.9217	16.73	0.005
	Square	3	64.722	21.5739	27.93	0.073
	Way Interaction	3	2.284	0.7613	0.99	0.008
	Error	5	3.862	0.7724		
	Lack-of-Fit	3	3.862	1.2874	*	*

Chapitre VII : Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation à l'aide d'électrodes recyclées et par procédé hybride électrocoagulation-microfiltration avec optimisation par le plan Box-Behnken

Dans le cas de la valeur de p est inférieure ou égale au seuil de signification ($p \leq \alpha$), nous pouvons dire que le modèle explique la variation dans la réponse ; par contre si la valeur de p est supérieure au seuil de signification ($p > \alpha$), le modèle n'explique pas la variation dans la réponse. A l'autre coté La valeur de la probabilité (P) est également utilisée comme un outil afin de déterminer l'importance de chaque facteur. Plus la valeur de P est faible, plus la corrélation avec le coefficient correspondant est significative [191]. D'après les résultats du Tableau (VII.5): les valeurs mentionnées des effets linéaires sont inférieures au seuil de signification

0.05 (égale 0.05 pour le taux d'abattement de la DCO), ce qui implique une corrélation significative entre les variables et les réponses du processus. Le test de Fisher est un test d'hypothèse statistique utilisée pour tester l'égalité de deux variances en faisant le rapport des deux variances qui ne dépasse pas une certaine valeur théorique que l'on cherche dans la table de Fisher, dans le cas de plusieurs variables, on fait la comparaison entre la valeur observée de la statistique de test avec la valeur critique (F tabulée) [192,193]. A partir de nos résultats montrés dans le tableau ANOVA (Tableau VII.5) on peut confirmer la fiabilité et l'importance du modèle représenté par la valeur de F qui indique la linéarité du modèle et sa signification [193], à partir de ces résultats obtenus, les valeurs de F de Y_1 , Y_2 , Y_3 et Y_4 sont 20.03, 28.81,

133.83 et 15.21 respectivement ; Les résultats obtenus montrent que le modèle est significatif pour toutes les réponses. Car le F observée (ANOVA) est supérieur à F tabulée, c'est-à-dire ; $F = 20.03, 28.81, 133.83$ et $15.21 > F(0.05, 9-5)$ tabulée = 4.77. Les résultats de test F de Fisher indiquent que les modèles de régression linéaire et quadratique sont statistiquement significatifs pour toutes les réponses Y_1 ($F=23.68$), Y_2 ($F=65.98$), Y_3 ($F=298.97$) et Y_4 ($F=27.93$). Cela signifie que les variables indépendantes (facteurs) ont un effet significatif sur les réponses, à la fois de manière linéaire et quadratique, dans le contexte de notre plan Box-Behnken.

VII.5.3. Optimisation par Box-Behnken

Les modèles (Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4) ont été finalisés avec la technique d'optimisation numérique multi-réponse.

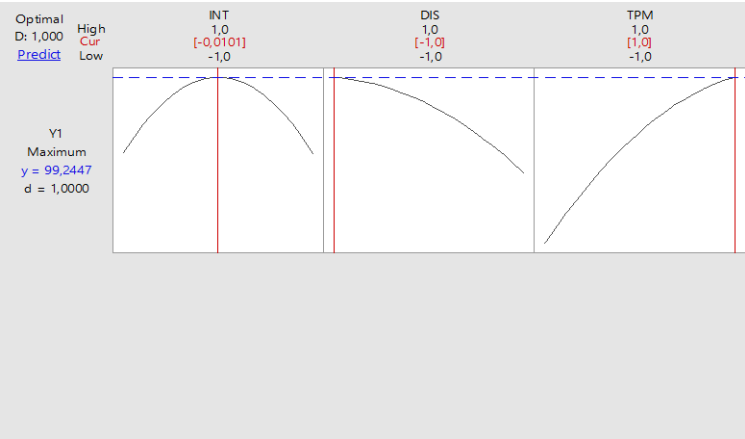


Figure VII.12. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{max} = 533\text{nm}$).

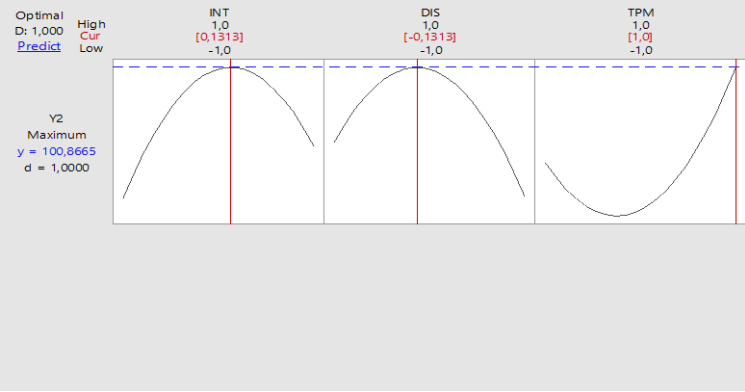


Figure VII.13. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{max} = 571\text{nm}$).

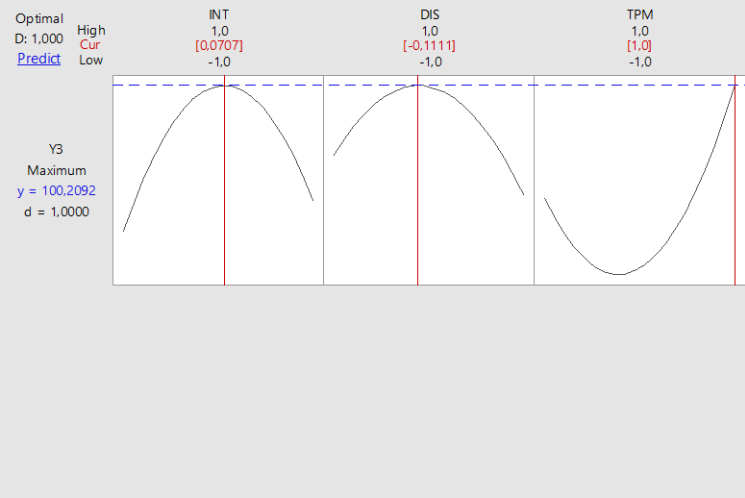


Figure VII.14. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la turbidité.

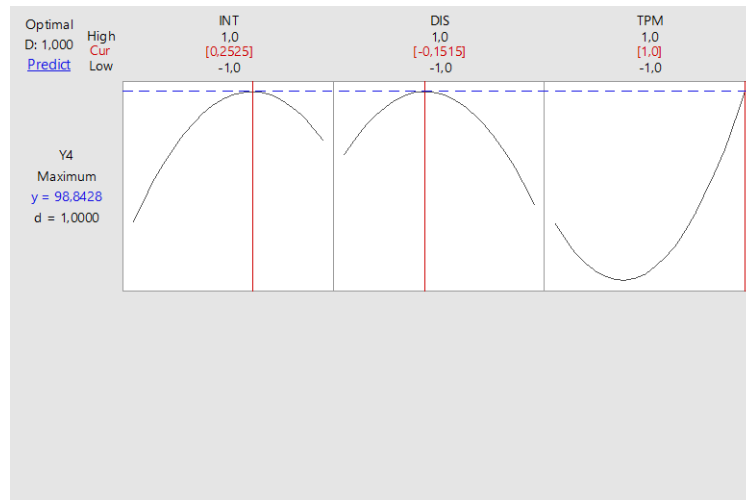


Figure VII.15. Optimisation du procédé EC-MF pour l'élimination de la DCO.

Selon les résultats de l'optimisation par Box-Behnken dans les Figs.12,13,14,15 :

- L'efficacité maximale d'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 533\text{nm}$) a été obtenue dans les conditions de fonctionnement suivantes, à une intensité de courant de 0,2737A, une distance inter-électrodes de 1 cm et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Dans ces conditions optimales, l'efficacité d'élimination de la couleur était de 99,25 %.
- L'efficacité maximale d'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 571\text{nm}$) a été obtenue dans les conditions de fonctionnement suivantes, avec une intensité de courant de 0,2914A, une distance inter-électrodes de 2,7374 cm et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Dans ces conditions optimales, l'efficacité d'élimination de la couleur était de ~100%.
- L'efficacité maximale d'élimination de la turbidité a été obtenue dans les conditions de fonctionnement suivantes, avec une intensité de courant de 0,2838 A, une distance inter-électrodes de 2,78 cm et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Dans ces conditions optimales, l'efficacité d'élimination de la couleur était de ~100%.

- L'efficacité maximale d'élimination de la DCO a été obtenue dans les conditions de fonctionnement suivantes, avec une intensité de courant de 0,3065 A, une distance inter-électrodes de 2,697 cm et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Dans ces conditions optimales, l'efficacité d'élimination de la couleur était de 98,84 %.

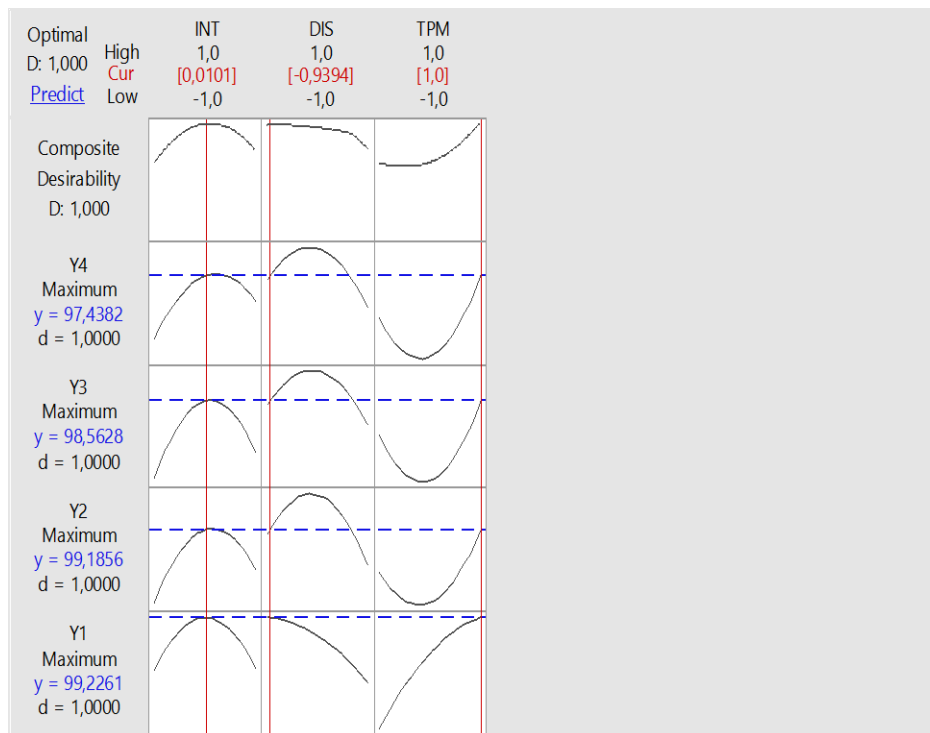


Figure VII.16. Optimisation du processus pour la couleur ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$ et 571nm), la turbidité et l'élimination de la DCO.

La figure VII.14 montre que les efficacités maximales d'élimination de la couleur ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$ et 571nm), de la turbidité et de la DCO ont été obtenues dans les conditions de fonctionnement suivantes, avec une intensité de courant de 0,2762 A, une distance inter-électrodes de 1,12 cm et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Dans ces conditions optimales, les efficacités d'élimination étaient respectivement de 99,23 %, 99,19 %, 98,56 % et 97,44 %.

VII.6. Analyse par fluorescence des rayons X (XRF)

L'analyse XRF est importante pour identifier la phase cristalline et la composition chimique de l'électrode. Les électrodes recyclées ont été analysées par XRF (avant et après traitement par électrocoagulation). L'analyse XRF est présentée dans les tableaux VII.6 et VII.7.

Tableau VII.6. Analyse XRF des électrodes avant traitement par EC.

Al	Si	P	S	Ti	V	Cr
217.1KCps	8.0 KCps	2.2 KCps	20.4 KCps	-0.1 KCps	4 KCps	
13.564%	0.457 %	0.0235 %	0.238 %	0.001 %	0.087 %	15.082 %
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
56.6 KCps		5.0 KCps	9.3 KCps	7.2 KCps	0.6 KCps	0.0 KCps
0.907 %	68.929 %	0.023 %	0.271 %	0.158 %	0.009 %	0.007 %
Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W
0.9 KCps	2.1 KCps	59.1 KCps	0.1 KCps	-0.0 KCps	-0.2 KCps	-0.3 KCps
0.000 %	0.000 %	0.180 %	0.0044 %	0.011 %	0.009 %	0.039 %
Pb	Bi	Scale of inte				
0.2 KCps	-0.0 KCps					
0.000 %	0.000 %	0.9320				

Tableau VII.7. Analyse XRF de l'électrode après traitement par EC.

Al	Si	P	S	Ti	V	Cr
196.6KCps	8.1 KCps	2.1 KCps	23.9 KCps	-0.1 KCps	5 KCps	
12.31 %	0.457 %	0.0226 %	0.277 %	0.001 %	0.111 %	15.187 %
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
55.5 KCps		5.0 KCps	5.6 KCps	6.8 KCps	2.2 KCps	0.1 KCps
0.874 %	70.089%	0.023 %	0.164 %	0.151 %	0.025 %	0.009 %
Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W
1.0 KCps	2.2 KCps	57.7 KCps	0.0 KCps	-0.0 KCps	-0.2 KCps	-0.1 KCps
0.000 %	0.000 %	0.178 %	0.0033 %	0.011 %	0.009 %	0.039 %
Pb	Bi	Scale of inte				
0.3 KCps	-0.0 KCps					
0.000 %	0.000 %	0.9303				

Afin d'introduire des ions dans le système polluant pendant l'EC, les électrodes consommables sont utilisées dans un certain nombre de phénomènes chimiques et physiques. Par rapport aux autres composants, la quantité d'aluminium diminue de manière drastique tout au long du processus d'électrocoagulation (217,1 KCps à 196,6 KCps). L'électro-dissolution de la surface de l'anode est l'étape initiale du processus d'électrocoagulation ; les résultats sont donc significatifs pour mieux comprendre cette procédure. Il a été établi que la dissolution joue un rôle important dans la production d'aluminium, à la fois chimiquement et électro- chimiquement [194]. Selon la technologie d'électrocoagulation, la majorité des polluants des eaux usées peuvent être éliminés efficacement avec une consommation minimale d'aluminium et sans l'utilisation de produits chimiques de précipitation.

VII.7. Conclusion

Les effluents industriels sont traités par divers procédés, notamment physiques, chimiques, biologiques, d'oxydation avancée et électrochimiques. En raison de ses nombreux avantages, notamment sa capacité à protéger l'environnement, son adaptabilité, son efficacité

énergétique, sa sécurité, sa sélectivité et sa rentabilité, l'électrocoagulation est une technologie populaire pour le traitement de différents types d'eaux usées. Le présent travail vise à étudier l'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 533$ et 571nm), la turbidité et la DCO des eaux usées textiles par électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes recyclées (qui ont été préparées à partir du recyclage de vieilles plaques d'immatriculation de véhicules), et le processus hybride EC-MF. Le procédé (EC) s'est avéré prometteur et a produit plus de 90% d'efficacité d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO dans des conditions de fonctionnement optimisées : temps de réaction de 100 min, densité de courant de 0,30 A, distance inter-électrodes de 1 cm et 4 électrodes avec le système monopolaire en parallèle (MP-P). Par conséquent, la méthodologie de surface de réponse a été appliquée par le biais d'un plan expérimental de type Box-Behnken en considérant l'intensité du courant (Int), la distance inter-électrodes (Dis) et la pression transmembranaire (PTM) comme facteurs. En outre, la couleur, la turbidité et les pourcentages d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été considérés comme des variables de réponse. Les résultats montrent que l'EC-MF peut réduire efficacement la couleur ($\lambda_{\max} = 533$ et 571nm), la turbidité et la DCO, de 99,23%, 99,19%, 98,56% et 97,35%, respectivement, dans les conditions optimales d'intensité de courant 0,2762, de distance inter-électrodes 1,12cm, et de pression transmembranaire 1,2bar. Les valeurs R^2 élevées de 97,30 % pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$), 98,11 % pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{\max} = 571\text{nm}$), 99,59 % pour la turbidité et 96,48 % pour l'élimination de la DCO par l'ANOVA ont vérifié que la précision du modèle polynomial proposé est acceptable. Les valeurs prédites des réponses obtenues à l'aide de la fonction de réponse concordent bien avec les données expérimentales. Les résultats, tout au long de la présente étude, ont indiqué que le traitement d'électrocoagulation suivi par des processus de microfiltration étaient très capables d'élever la qualité de l'effluent des eaux usées textiles traitées et étaient une méthode très efficace pour éliminer le colorant rouge azucryl ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$) et le colorant poly noir ($\lambda_{\max} = 571\text{nm}$) des eaux usées colorées. Le procédé EC-MF s'est avéré être une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées textiles.

Conclusion générale

Ce travail expérimental a été réalisé au laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de la faculté de Génie des Procédés de l'Université Constantine 3.

Cette étude a pour objectif l'élimination de deux colorants textiles, par les procédés d'électrocoagulation (EC), microfiltration (MF), et leur hybridation ; une modélisation par le plan d'expériences a été réalisée ; cette méthode permet de concevoir un modèle mathématique par le traitement d'un nombre minimal d'essais expérimentaux. Elle permet en outre, d'aboutir à des relations simples et fiables entre les paramètres opératoires et la réponse recherchée.

Les résultats expérimentaux pour l'électrocoagulation (de la première étude) nous permettent de dire que l'application de ce procédé donne des rendements de décoloration (%) très satisfaisants, un rendement de 99,76 % pour un temps de traitement de 35 min, un pH initial de 8, l'intensité de 0,25 A, et la distance 1cm est obtenue pour les électrodes des canettes recyclées ; et un rendement de 94,16 % est obtenu pour les électrodes non recyclées pendant une durée de 60 min. Et d'un point de vue économique, à travers les résultats que nous avons obtenus, on peut dire que l'électrocoagulation est une technique très économique puisque le prix du traitement pour les électrodes recyclées est de $6,63 \cdot 10^{-1}$ DA ($4,4 \cdot 10^{-3}$ \$) /m³ d'eau traitée pour l'intensité de 0,25A. Les modèles obtenus par le plan expérimental représentent bien les résultats expérimentaux. Cependant, toutes les canettes ne sont pas récupérées et recyclées en Algérie, il est donc important d'encourager la récupération et le recyclage total de toutes les canettes consommées.

Dans la deuxième étude, l'approche de la méthodologie de surface de réponse (RSM) avec le plan composite centré (CCD) a été appliquée pour développer des modèles mathématiques et d'optimiser les paramètres du processus (pH, distance entre les électrodes et intensité du courant) pour l'élimination des colorants textiles poly noire par le processus d'électrocoagulation utilisant des électrodes en aluminium recyclées.

Lors de la modélisation, les valeurs des coefficients de détermination du taux de décoloration pour $t = 30, 45$ et 60 min sont $R^2 = 94,84, 96,29$ et $96,26$ % respectivement, suggérant une forte significativité des modèles obtenus, qui sont en bon accord avec les données expérimentales, et toutes les valeurs obtenues ont atteint une bonne adéquation et un niveau satisfaisant. L'interaction entre les variables de processus a été évaluée à l'aide des tracés 2D et 3D obtenus. Les valeurs optimales

des différents paramètres (pH, distance entre électrodes et intensité du courant) donnent des rendements très satisfaisants.

- Pour un temps de traitement de 30 min, le taux de décoloration maximal atteint 90,87 % correspondant à un pH initial de 7,28, une distance entre les électrodes de 2,74 cm et une intensité de courant de 0,26 A ;
- Pour $t = 45$ min, le taux de décoloration maximal est de 96,51 % correspondant à un pH initial de 7,29, une distance de 2,27 cm et une intensité de courant de 3,15 A.
- Pour $t = 60$ min, le taux maximal de décoloration dépasse 99 % pour un pH initial de 7,46, une distance de 1,2 cm avec une intensité de 0,28 A ; ce qui correspond aux paramètres optimaux pour l'élimination du colorant poly noir par le procédé d'électrocoagulation.
- Les conditions opératoires optimisées de l'électrocoagulation étaient également applicables pour évaluer l'efficacité du traitement des effluents textiles réels, et en amont éliminer efficacement de la couleur.

Le coût de traitement par ce procédé (EC) avec de l'aluminium recyclé est relativement faible par rapport aux autres méthodes 1,06 DA ($6.80.10^{-3}$ \$) /m³ d'eau traitée, ce qui correspond à une consommation énergétique de $2.66.10^{-1}$ kWh/m³. Dans l'ensemble des résultats, le processus d'électrocoagulation s'est avéré efficace, peu coûteux et une alternative prometteuse aux procédures de traitement conventionnelles pour éliminer le colorant poly noir.

La 3^{ème} partie de travail vise à étudier l'élimination de la couleur (à $\lambda_{\max} = 533$ et 571nm), la turbidité et la DCO des eaux usées textiles par électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes recyclées (qui ont été préparées à partir du recyclage de vieilles plaques d'immatriculation de véhicules), et le processus hybride EC-MF. Le procédé (EC) s'est avéré prometteur et a produit plus de 90% d'efficacité d'élimination de la couleur, de la turbidité et de la DCO dans des conditions de fonctionnement optimisées : temps de réaction de 100 min, densité de courant de 0,30 A, distance inter-électrodes de 1 cm et 4 électrodes avec le système monopolaire en parallèle (MP-P). Par conséquent, la méthodologie de surface de réponse a été appliquée par le biais d'un plan expérimental de type Box-Behnken en considérant l'intensité du courant (Int), la distance inter-électrodes (Dis) et la pression transmembranaire (PTM) comme facteurs. En outre, la couleur, la turbidité et les pourcentages d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été

considérés comme des variables de réponse. Les résultats montrent que l'EC-MF peut réduire efficacement la couleur ($\lambda_{\max} = 533$ et 571nm), la turbidité et la DCO, de 99,23%, 99,19%, 98,56% et 97,35%, respectivement, dans les conditions optimales d'intensité de courant 0,2762, de distance inter-électrodes 1,12cm, et de pression transmembranaire 1,2 bar. Les valeurs R^2 élevées de 97,30% pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$), 98,11 % pour l'élimination de la couleur ($\lambda_{\max} = 571\text{nm}$), 99,59 % pour la turbidité et 96,48 % pour l'élimination de la DCO par l'ANOVA ont vérifié que la précision du modèle polynomial proposé est acceptable. Les valeurs prédites des réponses obtenues à l'aide de la fonction de réponse concordent bien avec les données expérimentales. Les résultats, tout au long de la présente étude, ont indiqué que le traitement d'électrocoagulation suivi par des processus de microfiltration étaient très capables d'élever la qualité de l'effluent des eaux usées textiles traitées et étaient une méthode très efficace pour éliminer le colorant rouge Azucryl ($\lambda_{\max} = 533\text{nm}$) et le colorant poly noir ($\lambda_{\max} = 571\text{nm}$) des eaux usées colorées. Le procédé EC-MF s'est avéré être une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées textiles.

Une étude approfondie des effluents textiles réels représente notre perspective future. Nous pourrions étendre notre recherche en travaillant avec les industries textiles locales pour étudier les effluents réels et comprendre les défis spécifiques auxquels ils sont confrontés. Cela nous permettrait d'adapter nos méthodes aux conditions réelles de l'industrie.

- [1]. Zidane, Fatiha, et al. "Décoloration des effluents par des structures adsorbantes générées par électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium et de fer." *Revue des sciences de l'eau* 25.1 (2012) : 33-47.
- [2]. Ngaram, Nambatingar. Contribution à l'étude analytique des polluants (en particulier de type métaux lourds) dans les eaux du fleuve Chari lors de sa traversée de la ville de N'Djamena. Diss. Université Claude Bernard-Lyon I ; Université de N'Djaména, 2011.
- [3]. Bagane, Mohamed, and Sami Guiza. "Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption." *Annales de Chimie Science des Matériaux*. Vol. 25. No. 8. No longer published by Elsevier, 2000.
- [4]. Bouyakoub, Amel Zahira, et al. "Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation." *Revue des sciences de l'eau* 23.1 (2010): 89-103.
- [5]. Benchaita, Samira. Contribution au traitement des effluents textiles par électrocoagulation monopolaire et bipolaire. Diss. Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2007.
- [6]. Yadav, Asheesh Kumar, et al. "Removal of various pollutants from wastewater by electrocoagulation using iron and aluminium electrode." *Desalination and water treatment* 46.1-3 (2012): 352-358.
- [7]. Naje, Ahmed Samir, et al. "A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater." *Reviews in Chemical Engineering* 33.3 (2017): 263-292.
- [8]. Thamaraiselvan, Chidambaram, and Michael Noel. "Membrane processes for dye wastewater treatment: recent progress in fouling control." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45.10 (2015): 1007-1040.
- [9]. Mansour, Hedi, et al. "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24.3 (2011): 209-238.
- [10]. AOUNI, A., FERSI, C., CUARTAS-URIBE, B., et al. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, 2012, vol. 297, p. 87-96.
- [11]. Kushwaha, Atul Kumar, Neha Gupta, and M. C. Chattopadhyaya. "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*." *Journal of Saudi Chemical Society* 18.3 (2014): 200-207.
- [12]. Fabian, Jürgen, and Horst Hartmann. Light absorption of organic colorants: theoretical treatment and empirical rules. Vol. 12. Springer Science & Business Media, 2013.

- [13]. Thakur, Sandeep, and M. S. Chauhan. "Treatment of dye wastewater from textile industry by electrocoagulation and Fenton oxidation: a review." *Water Quality Management* (2018) : 117-129.
- [14]. Benkhaya, Said, Souad M'rabet, and Ahmed El Harfi. "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes." *Inorganic Chemistry Communications* 115 (2020): 107891.
- [15]. Gürses, Ahmet, et al. "Classification of dye and pigments." *Dyes and pigments*. Springer, Cham, 2016. 31-45.
- [16]. Pereira, Luciana, and Madalena Alves. "Dyes—environmental impact and remediation." *Environmental protection strategies for sustainable development*. Springer, Dordrecht, 2012. 111-162.
- [17]. Senthil Kumar, P., and P. R. Yaashikaa. "Sustainable dyeing techniques." *Sustainable innovations in textile chemical processes*. Springer, Singapore, 2018. 1-29.
- [18]. Kumar, Pradeep, et al. "Status of adsorptive removal of dye from textile industry effluent." *Desalination and Water Treatment* 50.1-3 (2012): 226-244.
- [19]. Berradi, Mohamed, et al. "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs." *Heliyon* 5.11 (2019): e02711.
- [20]. Ramos, M. D. N., et al. "A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes." *Process Safety and Environmental Protection* 155 (2021): 366-386.
- [21]. Nieto-Galan, Agustí, and Agustí Nieto-Galan. "Artisans and Artists in Dyeing and Printing." *Colouring Textiles: A History of Natural Dyestuffs in Industrial Europe* (2001): 153-180.
- [22]. Manzoor, Javid, and Manoj Sharma. "Impact of textile dyes on human health and environment." *Impact of textile dyes on public health and the environment*. IGI Global, 2020. 162-169.
- [23]. Gita, Samchetshabam, Ajmal Hussan, and T. G. Choudhury. "Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment." *Environ. Ecol* 35.3C (2017): 2349-2353.
- [24]. Khan, Sana, and Abdul Malik. "Environmental and health effects of textile industry wastewater." *Environmental deterioration and human health*. Springer, Dordrecht, 2014. 55-71.
- [25]. Abdelhakim, H., and G. Rachid. "Environmental Context of the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of Batna (Algeria)." *Int J Waste Resour* 7.274 (2017): 2.

- [26]. Adane, Teshale, Amare Tiruneh Adugna, and Esayas Alemayehu. "Textile industry effluent treatment techniques." *Journal of Chemistry* 2021 (2021).
- [27]. Singh, Kamaljit, and Sucharita Arora. "Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies." *Critical reviews in environmental science and technology* 41.9 (2011): 807-878.
- [28]. Oturan, Mehmet A., and Jean-Jacques Aaron. "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44.23 (2014): 2577-2641.
- [29]. Zaleschi, Laura, et al. "A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment." *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 11.8 (2012).
- [30]. Djelal, Hayet, Maité Rigail, and Luc Boyer. "Les effluents industriels et leur traitement." *Management Avenir* 6 (2008): 275-288.
- [31]. Rocher, Vincent, et al. "La biofiltration des eaux usées: comparatif technique et économique de différentes configurations de traitement." *La Houille Blanche* 1 (2007): 95-102.
- [32]. Bouyakoub, Amel, et al. "Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 23.1 (2010): 89-103.
- [33]. Merzouk, Belkacem, Khodir Madani, and Abdelkrim Sekki. "Epuration des effluents industriels par électroflottation." *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie* 20 (2009): 73-82.
- [34]. MOULAI-MOSTEFA, N. et TIR, M. Réduction de la concentration des tensioactifs dans une solution aqueuse par électroflotation. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2002, vol. 1, no 6, p. 427-431.
- [35]. JIMENEZ, Carlos, TALAVERA, Beatriz, SAEZ, Cristina, et al. Etude de la production de bulles d'hydrogène à faibles densités de courant pour les procédés d'électroflottation. *Journal de la technologie chimique et de la biotechnologie*, 2010, vol. 85, n° 10, p. 1368-1373.
- [36]. Mohtashami, Reza et Julie Q. Shang. "L'électroflottation pour le traitement des eaux usées industrielles : une revue ciblée." *Processus environnementaux* 6.2 (2019): 325-353.

- [37]. Zongo, Inoussa. Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Diss. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [38]. BENNAJAH, Mounir. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift. 2007. Thèse de doctorat.
- [39]. Lakshmi, P. Maha, and P. Sivashanmugam. "Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal." *Separation and Purification Technology* 116 (2013): 378-384.
- [40]. Khandegar, Vinita, and Anil K. Saroha. "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review." *Journal of environmental management* 128 (2013): 949-963.
- [41]. BENNAJAH, Mounir. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift. 2007. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [42]. KHENNOUSSI, Abdelaziz, CHAOUCH, Mehdi, et CHAHLAOUI, Abdelkader. Traitement des effluents d'abattoir de viande rouge par électrocoagulation-flottation avec des électrodes en fer. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2013, vol. 26, no 2, p. 135-150.
- [43]. YAVUZ, Yusuf et ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of environmental management*, 2018, vol. 207, p. 151-158.
- [44]. KIM, Taeyeon, KIM, Tae-Kyoung, et ZOH, Kyung-Duk. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Journal of water process engineering*, 2020, vol. 33, p. 101109.
- [45]. Kobya, Mehmet, Orhan Taner Can, and Mahmut Bayramoglu. "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes." *Journal of hazardous materials* 100.1-3 (2003): 163-178.
- [46]. IRKI, Sara, GHERNAOUT, Djamel, NACEUR, Mohamed Wahib, et al. Decolorization of methyl orange (MO) by electrocoagulation (EC) using iron electrodes under a magnetic field (MF). II. Effect of connection mode. *World Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 3, p. 56-64.
- [47]. DALVAND, Arash, GHOLAMI, Mitra, JONEIDI, Ahmad, et al. Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. *Clean–Soil, Air, Water*, 2011, vol. 39, no 7, p. 665-672.

- [48]. KARTIKANINGSIH, Danis, SHIH, Yu-Jen, et HUANG, Yao-Hui. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode. *Sustainable Environment Research*, 2016, vol. 26, no 4, p. 150-155.
- [49]. CHAFI, Mohammed, GOURICH, B., ESSADKI, A. H., et al. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. *Desalination*, 2011, vol. 281, p. 285-292.
- [50]. ZODI, Salim. Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [51]. VERMA, Akshaya Kumar, DASH, Rajesh Roshan, et BHUNIA, Puspendu. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 2012, vol. 93, no 1, p. 154-168.
- [52]. BENSADOK, K., BELKACEM, M., et NEZZAL, G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination*, 2007, vol. 206, no 1-3, p. 440-448.
- [53]. ZODI, Salim. Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière. 2012. Thèse de doctorat. PhD Dissertation, Université de Lorraine, Nancy, France.
- [54]. DESJARDINS, Raymond. *Le traitement des eaux*. Presses inter Polytechnique, 1997.
- [55]. Abid, Aziza, and Abdeljalil Zouhri. "Substitution des flocculants chimiques par le cactus dans le procédé de traitement par coagulation-flocculation des rejets industriels de textile." *Journal of Renewable Energies* 20.1 (2017): 61-67.
- [56]. WEI, Ning, ZHANG, Zhongguo, LIU, Dan, et al. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 23, no 6, p. 1041-1046.
- [57]. CUI, Hongmei, HUANG, Xing, YU, Zhongchen, et al. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. *RSC advances*, 2020, vol. 10, no 34, p. 20231-20244.
- [58]. JIANG, Jia-Qian. Development of coagulation theory and pre-polymerized coagulants for water treatment. *Separation and Purification Methods*, 2001, vol. 30, no 1, p. 127-141.

- [59]. PICARD, Thibaut, CATHALIFAUD-FEUILLADE, Geneviève, MAZET, Michel, et al. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, vol. 2, no 1, p. 77-80.
- [60]. Barrera-Díaz, C., et al. "Physicochemical aspects of electrocoagulation." *Separation & Purification Reviews* 40.1 (2011): 1-24.
- [61]. Gomes, Jewel AG, et al. "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products." *Journal of hazardous materials* 139.2 (2007): 220-231.
- [62]. Bejankiwar, Rajesh S. "Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study." *Water research* 36.17 (2002): 4386-4390.
- [63]. Virkutyte, Jurate, and Veeriah Jegatheesan. "Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies." *Bioresource technology* 100.7 (2009): 2189-2197.
- [64]. Balázs, Cs, et al. "Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites." *Materials Science and Engineering: C* 23.6-8 (2003): 1133-1137.
- [65]. Dermentzis, K., et al. "Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes." *Global Nest J* 13.4 (2011): 412-418.
- [66]. Panizza, Marco, and Giacomo Cerisola. "Electro-Fenton degradation of synthetic dyes." *Water research* 43.2 (2009): 339-344.
- [67]. Daghrir, Rimeh, and Patrick Drogui. "Coupled electrocoagulation-electro-Fenton for efficient domestic wastewater treatment." *Environmental chemistry letters* 11.2 (2013): 151-156.
- [68]. Cho, J. H., J. E. Lee, and C. S. Ra. "Effects of electric voltage and sodium chloride level on electrolysis of swine wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 180.1-3 (2010): 535-541.
- [69]. Raghu, S., and C. Ahmed Basha. "Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 149.2 (2007): 324-330.
- [70]. G. Chen, *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Separation and Purification Technology, 38(1) (2004) 11-41.
- [71]. P. Krystynik, P. Masin, Z. Krusinova, P. Kluson, Application of Electrocoagulation for Removal of Toxic Metals from Industrial Effluents, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (2019) 4167-4172.

- [72]. I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, F. Ureña-Núñez, Influence of the anodic material on electrocoagulation performance, *Chemical Engineering Journal*, 148(1) (2009) 97–105.
- [73]. CHANGMAI, et al. Traitement des eaux usées huileuses provenant d'un site de forage à l'aide de l'électrocoagulation suivie de la microfiltration. *Séparation et Technologie de Purification*, 2019, vol. 210, p. 463-472.
- [74]. Aouni, Anissa, et al. "Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process." *Journal of hazardous materials* 168.2-3 (2009): 868-874.
- [75]. Sardari, Kamyar, et al. "Electrocoagulation followed by ultrafiltration for treating poultry processing wastewater." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6.4 (2018): 4937-4944.
- [76]. GOUSMI, Nawel. Etude paramétrique du traitement de microémulsions d'huile de coupe par le procédé d'électrocoagulation. 2011. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).
- [77]. Tinsson, Walter. "La notion de plan d'expérience." *Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. 3-37.
- [78]. Fang, Kaitai, et al. *Theory and application of uniform experimental designs*. Vol. 221. Singapore : Springer, 2018.
- [79]. Jackson, Michelle, and David R. Cox. "The principles of experimental design and their application in sociology." *Annual Review of Sociology* 39.1 (2013): 27-49.
- [80]. Drovandi, Christopher C., et al. "Principles of experimental design for big data analysis." *Statistical science: a review journal of the Institute of Mathematical Statistics* 32.3 (2017): 385.
- [81]. Fan, Mingyi, et al. "A review on experimental design for pollutants removal in water treatment with the aid of artificial intelligence." *Chemosphere* 200 (2018) : 330-343.
- [82]. Goupy, Jacques. "Plans d'expériences pour surfaces de réponse." (1999).
- [83]. Dagnelie, Pierre. "Le plan d'expérience évolue." *Revue Modulad* 38 (2008): 13-36
- [84]. Linder, Richard. *Les plans d'expériences : un outil indispensable à l'expérimentateur*. Presses des Ponts, 2005.
- [85]. Cobb, Paul, et al. "Design experiments in educational research." *Educational researcher* 32.1 (2003): 9-13

- [86]. Shadmehr, J., et al. "Electrocoagulation process for propiconazole elimination from wastewater: experimental design for correlative modeling and optimization." *International Journal of Environmental Science and Technology* 16.10 (2019): 5409-5420.
- [87]. Eriksson, L., et al. "Design of experiments." *Principles and Applications*, Learn ways AB, Stockholm (2000).
- [88]. Gunst, Richard F., and Robert L. Mason. "Fractional factorial design." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 1.2 (2009): 234-244
- [89]. Martin, M. A., et al. "Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments." *Chemical Engineering Journal* 172.2-3 (2011): 771-782.
- [90]. Wang, Jian-Ping, et al. "Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302.1-3 (2007): 204-210.
- [91]. Ahmad, A. L., S. Ismail, and S. Bhatia. "Optimization of coagulation– flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology." *Environmental science & technology* 39.8 (2005): 2828-2834.
- [92]. Khaoula, Missaoui, et al. "Boron removal by electrocoagulation using full factorial design." *Journal of Water Resource and Protection* 2013 (2013).
- [93]. Chavalparit, Orathai, and Maneerat Ongwandee. "Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology." *Journal of Environmental Sciences* 21.11 (2009): 1491-1496
- [94]. Khuri, André I., and Siuli Mukhopadhyay. "Response surface methodology." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2.2 (2010): 128-149.
- [95]. Sibiya, N. P., et al. "Response surface optimisation of a magnetic coagulation process for wastewater treatment via Box-Behnken." *Materials Today: Proceedings* 62 (2022): S122-S126.
- [96]. Trinh, Thuy Khanh, and Lim Seok Kang. "Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation tests." *Environmental Engineering Research* 15.2 (2010): 63-70
- [97]. Kumar, Smita S., and Narsi R. Bishnoi. "Coagulation of landfill leachate by FeCl₃: process optimization using Box–Behnken design (RSM)." *Applied Water Science* 7.4 (2017): 1943-1953.
- [98]. Sibiya, N. P., et al. "Response surface optimisation of a magnetic coagulation process for wastewater treatment via Box-Behnken." *Materials Today: Proceedings* (2022).

- [99]. Kamyab, Hesam, et al. "Application of Box-Behnken design to mineralization and color removal of palm oil mill effluent by electrocoagulation process." *Environmental Science and Pollution Research* (2021): 1-13.
- [100]. Varank, Gamze, and Mustafa Eren Sabuncu. "Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes: modeling and optimization." *Desalination and Water Treatment* 56.1 (2015): 33-54.
- [101]. Rifi, Safaa Khattabi, et al. "Optimization of coagulation process for treatment of olive oil mill wastewater using *Moringa oleifera* as a natural coagulant, CCD combined with RSM for treatment optimization." *Process Safety and Environmental Protection* 162 (2022): 406-418.
- [102]. Pandey, Neha, and Chandrakant Thakur. "Statistical Comparison of Response Surface Methodology–Based Central Composite Design and Hybrid Central Composite Design for Paper Mill Wastewater Treatment by Electrocoagulation." *Process Integration and Optimization for Sustainability* 4.4 (2020): 343-359.
- [103]. Ghafari, Shahin, et al. "Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum." *Journal of hazardous materials* 163.2-3 (2009): 650-656.
- [104]. Vivier, Stéphane. *Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis*. Diss. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2002.
- [105]. Farrokhi, Mehrdad, Kavous Dindarloo, and Hamzeh Ali Jamali. "Optimization of fenton oxidation process for biodegradability enhancement of a mature landfill leachate using response surface methodology." *Research journal of environmental toxicology* 9.6 (2015): 274.
- [106]. Abu Amr, Salem S., Hamidi Abdul Aziz, and Mohammed JK Bashir. "Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone." *Applied Water Science* 4.3 (2014): 231-239.
- [107]. Secula, Marius Sebastian, et al. "Fractional factorial design study on the performance of GAC-enhanced electrocoagulation process involved in color removal from dye solutions." *Materials* 6.7 (2013): 2723-2746
- [108]. Karam, Sandrine. "Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt." *LIMOGES* (2004).

- [109]. Anderson, Virgil L., and Robert A. McLean. Design of experiments: a realistic approach. CRC Press, 2018.
- [110]. Hachicha, Wafik, Faouzi Masmoudi, and Mohamed Haddar. "Plans d'expérience et analyse des corrélations pour la résolution du problème de formation de cellules avec gammes alternatives." *Mechanics & Industry* 10.5 (2009): 337-350.
- [111]. Hunger, Klaus, ed. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. John Wiley & Sons, 2007.
- [112] Abbasa M, Trari M (2020) Photocatalytic degradation of Azucryl Red (GRL) in aqueous medium on heat-treated TiO₂ powder – effect of analytical parameters and kinetic modeling. *Desalination and Water Treatment*, 180:398- 404. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25086>.
- [113]. HARRELKAS, Farida. Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. 2008. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [114]. Layaly Ghannoum Obeid, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Ecole doctorale ED388,(2014).
- [115]. Ghanbari F, Moradi M (2015) A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxy-coagulation for decolorization of real textile waste water: electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1):499-506. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018>
- [116]. Kuokkanen Ville V (2016) Water treatment by electrocoagulation. *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry*, 5: 1-12. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2452>.
- [117]. Haouas Korbi B, Adhoum N, Boujlel K (2004) Electrochemical carboxylation of 2-iodoaromatic compounds. *Synthetic communications*, 34(14):2557-2564. <https://doi.org/10.1081/SCC-200025608>.
- [118]. Aoudjehane M, Chafou A, Kellil A, Aurelle Y (2010), Treatment of a cutting oil emulsion by electrocoagulation with iron electrodes. *Water Quality Research Journal*, 45(4):499-508.

- [119]. Li X, Song J, Guo J, Wang Z (2011) Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10:1159-1164. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.185>.
- [120]. Khennoussi A, Chaouche M, Chahlaoui A (2013) Treatment of the effluent from a red meat slaughterhouse by electrocoagulation-flotation with iron electrodes. *Journal of Water Science*, 26(2):135-150. <https://doi.org/10.7202/1016064ar>.
- [121]. Bako Y F R, Zongo I, Karanga Y, Tapsoba I, Sawadogo I, Baga B (2021) Study of operator parameters in electrocoagulation for the treatment of a synthetic textile effluent: example of methylene blue. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 15(2):790-802. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v15i2.30>.
- [122]. Janpoor F, Torabian A, Khatibikamal V (2011) Treatment of laundry wastewater by electrocoagulation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8):1113-1120. <https://doi.org/10.1002/jctb.2625>.
- [123]. Shalaby A, Nasse E, Mubark A, Hussein M (2014) Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. *American Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(5):90-98. <http://www.openscienceonline.com/journal/ajeess>.
- [124]. Koby M, Hiz H, Senturk E, Aydinler C, Demirbas E (2006) Treatment of potato chips manufacturing waste water by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1-3):201-211. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.006>.
- [125]. Vianney M J M, Muthukumar K (2016) Studies on dye decolorization by ultrasound-assisted electrocoagulation. *Clean–Sol, Air, Water*, 44(3):232-238. <https://doi.org/10.1002/clen.201400011>.
- [126]. Nandi B K, Patel S (2017) Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:S2961-S2968. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.032>.
- [127]. Modirshahla N, Behnajady M A, Kooshaiian S (2007) Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*, 74(2):249- 257. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.006>.
- [128]. Kim T H, Park C, Shin E B, Kim S (2002) Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150(2):165-175. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00941-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00941-4).

- [129]. Hu C Y, Lo S L, Kuan W H (2005) Effects of molar ratio of hydroxide and fluoride to Al (III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2):472-476. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.045>.
- [130]. Shokri A, Mahdi Sanavi F (2022), A critical review in electrocoagulation technology applied to oil removal in industrial wastewater. *Chemosphere*, 288:132355.
- [131]. Bargaoui M, Jellali S, Azzaz, A A, Jeguirim M, Akrouit H (2021) Optimization of hybrid treatment of olive mill wastewater through impregnation onto raw cypress sawdust and electrocoagulation. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19):24470-24485. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08907-w>.
- [132]. Trinh D T T, Binh Q A, Van Ty T, Channei D, Nakaruk A, Khanitchaidecha W (2021) Evaluation of Magnetic Stirring and Aeration on Electrocoagulation Performance in Actual Industrial Treatment. *Front. Environ. Sci*, 9:1-6. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.719248>.
- [133]. Jallouli S, Wali A, Buonerba A, Zarra T, Belgiorno V, Naddeo V, Ksibi M (2020) Efficient and sustainable treatment of tannery wastewater by a sequential electrocoagulation-UV photolytic process. *Journal of Water Process Engineering*, 38:101642. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101642>
- [134]. Nguyen D. D, Ngo H. H, Guo W, Nguyen T T, Chang S W, Jang A, Yoon Y S (2016) Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater, *Science of The Total Environmental*, 563:549-556. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.045>.
- [135]. Khanitchaidecha W, Ratananikom K, Yangklang B, Intanoo S, Sing-Aed K, Nakaruk A (2020) Application of Electrocoagulation in Street Food Wastewater. *Water*, 14:655.
- [136]. Hanafy M, Nabih H I (2007) Treatment of oily waste water using dissolved air flotation technique. *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff*, 29:143–159. <https://doi.org/10.1080/009083190948711>.
- [137]. Holt P. H, Barton G. W (2002) A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 211 (2-3):233-248. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00285-6).
- [138]. Yilmaz A Erdem, Boncukcuoglu R, Kocakerim, M Muhtar (2007) A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 475-481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.018>.

- [139]. Balouchi H, Baziar M, Dehghan A, Alidadi H, Shams M (2022) Combination of electrocoagulation and MOF adsorption systems for EBT removal from water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(6):1307-1317. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1737035>.
- [140]. Mollah M Y, Morkovsky P, Jewel A G Gomes, Kesmez M, Parga J, Cocke D L (2004) Foundations, present and future perspectives of electrocoagulation. *Hazardous Materials Journal*, 114(1-3):199- 210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.
- [141]. Labnowski J, Pallier V, Feuillade-Cathalifaud G (2010) Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3):166-172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.074>.
- [142]. Yavuz Y, Öcal E, Koprak A S, Ögütveren Ü B (2011) Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe-Al plate electrodes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(7): 964-969. <https://doi.org/10.1002/jctb.2607>.
- [143]. Shams M, Balouchi H, Alidadi H, Asadi F, Goharshadi E K, Rezaia S, Rtimi S, Anastopoulos I, Bonyadi Z, Mehranzamir K, Giannakoudakis D A (2021) Coupling electrocoagulation and solar photocatalysis for electro-and photo-catalytic removal of carmoisine by Ag/graphitic carbon nitride: Optimization by process modeling and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 340:116917. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116917>.
- [144]. Prix d'un kWh En Algérie, Annuaire Des Agences de La Sonelgaz, Algerie-electricite.com, <https://algerie-electricite.com/faq/prix-kwh>. Accessed 30 July 2022.
- [145]. Olmez-Hanci T, Kartal Z, Arslan-Alaton I (2012) Electrocoagulation of commercial naphthalene sulfonates: Process optimization and assessment of implementation potential, *Journal of Environmental Management*, 99:44-51. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.006>.
- [146]. Emamjomeh, Mohammad M., and Muttucumaru Sivakumar. "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes." *Journal of environmental management* 90.5 (2009): 1663-1679.
- [147]. Feng, Yujie, et al. "Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation." *Environmental Science: Water Research & Technology* 2.5 (2016): 800-831.

- [148]. Hanane, T. E. B. I. B., and C. H. E. R. E. F. Dhehbiya. "Etude théorique de l'élimination des produits pharmaceutiques par le procédé d'électrocoagulation." (2020).
- [149]. Şengil, İ. Ayhan. "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes." *Journal of hazardous materials* 137.2 (2006): 1197-1205.
- [150]. Arslan-Alaton, Idil, et al. "Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes." *Journal of hazardous Materials* 150.1 (2008): 166-173.
- [151]. Bazrafshan, Edris, et al. "Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment." *Journal of Chemistry* 2013 (2013).
- [152]. Bazrafshan, Edris, Mohammad Reza Alipour, and Amir Hossein Mahvi. "Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes." *Desalination and water treatment* 57.20 (2016): 9203-9215.
- [153]. Katal, Reza, and Hassan Pahlavanzadeh. "Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater." *Desalination* 265.1-3 (2011): 199-205.
- [154]. Bayramoglu, Mahmut, et al. "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater." *Separation and Purification Technology* 37.2 (2004): 117-125.
- [155]. Devlin, Tanner Ryan, et al. "Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes." *Journal of hazardous materials* 368 (2019): 862-868.
- [156]. Magnisali, Eirini, Qun Yan, and Dimitris V. Vayenas. "Electrocoagulation as a revived wastewater treatment method-practical approaches: a review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 97.1 (2022): 9-25.
- [157]. Jung, Jungwoo, et al. "Optimization of coagulation conditions for pretreatment of microfiltration process using response surface methodology." *Environmental Engineering Research* 20.3 (2015): 223-229.
- [158]. Lessoued, Ridha, Fatiha Souahi, and Leonor C. Pelaez. "Modelization and Statistical Optimization of Coagulation–Flocculation Treatment of an Old Leachate: Lessoued et al." *Water Environment Research* 89.12 (2017): 2136-2141.
- [159] T.C., PETRIDIS, D., ATHANASAKIS, N., et al. Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. *J. Environ. Manage.*, (2015), vol. 164, p. 104-113.

- [160] Z.Z., CHAAIR, H., ESSADKI, AH, et al. Optimization of trivalent chromium removal by electrocoagulation using an experimental design. *J. Chem. Eng.*, (2009), vol. 148, no. 2-3, p. 488-495.
- [161]. Derdour, Fatima Zohra, Mohamed Kezzar, and Lakhdar Khochemane. "Optimization of penetration rate in rotary percussive drilling using two techniques: Taguchi analysis and response surface methodology (RMS)." *Powder technology* 339 (2018): 846-853.
- [162]. Chen, Guohua. "Electrochemical technologies in wastewater treatment." *Separation and purification Technology* 38.1 (2004): 11-41.
- [163]. E.M., Haboubi, K., Elyoubi, MS, and al (2021) Development of a new electrocoagulation anode for the actual treatment of urban wastewater: experimental study and modeling to optimize operating conditions. *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 1, p. 102912.
- [164]. B.G. Holz, C. Elvis, W.D. Beatriz, et al. Optimization of an electrocoagulation-flotation system for domestic wastewater treatment and reuse. *Environ. Technol*, (2021), vol. 42, No. 17, p. 2669-2679.
- [165]. A. Nafaâ, M. Lotfi, B. Nizar, et al. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr (VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater*, (2004), vol. 112, no. 3, p. 207-213.
- [166]. D. Konstantinos, C. Achilleas, and V. Evgenia. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *Int J Environ Sci Technol.*, (2011), vol. 1, no. 5, p. 697-710.
- [167]. K.S.U. MAHTAB, M. Salim, and F.I. Haq. Enhanced lead(II) removal with low power consumption in an electrocoagulation column using concentric electrodes: process optimization by RSM using CCD. *Int J Environ Anal Chem.*, (2021), p. 1-18.
- [168]. M.A. Katia, Y. Idris, B. Farouk, et al. Applied of central composite design for the optimization of removal yield of the ketoprofen (KTP) using electrocoagulation process. *Sep. Sci. Technol.*, (2019), vol. 54, no 18, p. 3115-3127.
- [169]. Z. BK, R. Mamunur, N. Mohd, et al. A comprehensive review of the removal of contaminants from pharmaceutical wastewater by the electrocoagulation process. *Sci. Total Environ.*, (2020), vol. 726, p. 138095.
- [170]. K.M. DEMIRBAS, E., BAYRAMOGLU, M., et al. Optimization of the electrocoagulation process for the treatment of metal cutting water with the response surface methodology. *WAT. AIR AND SOIL POLL.*, (2011), vol. 215, No. 1, p. 399-410.

- [171]. B.Y.F. Roland, Z. Inoussa, K. Yssouf, et al. Study of electrocoagulation operating parameters for the treatment of textile effluent: example of methylene blue. *Int. j. biol. chem. sci*, (2021), vol. 15, No. 2, p. 790-802.
- [172]. A.A. Stéphane, K.K. Edmond, D. Patrick, et al. Removal of a persistent dye in aqueous solutions by electrocoagulation process: modeling and optimization through response surface methodology. *WAT. AIR AND SOIL POLL.*, 2018, vol. 229, no 6, p. 1-13.
- [173]. T. H. CHAABANE, T., OMINE, K., et al. Electrocoagulation in the dual application on the simultaneous removal of fluoride and nitrate anions by respective adsorption/reduction processes and modeling of the continuous process. *J. Water Process Eng*, (2022), vol. 46, p. 102584.
- [174]. M.M. Hadi, O. Reza, and R. Jahan-Bakhsh. Electrocoagulation of petrochemical wastewater by a novel alternative Al-Al electrode: optimization and modeling with the response surface method. *Int J Environ Anal Chem*, (2022), p. 1-16.
- [175]. M. Behbahani, M.R.A. Moghaddam, et M. Arami, Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Desalination*, 2011, vol. 271, no 1-3, p. 209-218.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.033>.
- [176]. O. Chavalparit, et M. Ongwandee. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *J Environ Sci.*, 2009, vol. 21, no 11, p. 1491-1496. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62445-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62445-6).
- [177]. N. Gousmi, A. Sahmi, H.Z. Li, et al. Purification and detoxification of petroleum refinery wastewater by electrocoagulation process. *Environ. Technol*, 2016, vol. 37, no 18, p. 2348-2357. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1150349>.
- [178]. M. Belkacem, K. Madani, et A. Sekki, Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 2010, vol. 250, no 2, p. 573-577. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.026>.
- [179]. A.K. Verma, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *J. Water Process. Eng.*, 2017, vol. 20, p. 168-172.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.001>.
- [180]. A.R. Anuf, K. Ramara, V.S. Sivasankarapillai, et al. Optimization of electrocoagulation process for treatment of rice mill effluent using response surface methodology. *J. Water Process. Eng.*, 2022, vol. 49, p. 103074. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103074>.

- [181]. E.H. Ezechi, M.H. Isa, K. Muda, et al. A comparative evaluation of two electrode systems on continuous electrocoagulation of boron from produced water and mass transfer resistance. *J. Water Process. Eng.*, 2020, vol. 34, p. 101133.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101133>.
- [182]. M. Bharath, et B.M. Krishna, Electrocoagulation treatment for landfill leachate using stainless steel electrode. *Int J Eng Adv Technol*, 2019, vol. 9, no 1, p. 2851-2855.
 DOI:10.35940/ijeat.A9807.109119.
- [183]. S. Irki, D. Ghernaout, M.W. Naceur, et al. Decolorization of methyl orange (MO) by electrocoagulation (EC) using iron electrodes under a magnetic field (MF). II. Effect of connection mode. *J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 3, p. 56-64.
<https://doi:10.11648/j.wjac.20180302.13>.
- [184]. M. Kobya, F. Ulu, U. Gebologlu, et al. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, vol. 77, no 3, p. 283-293.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>.
- [185]. A. Zakmout, F. Sadi, C.A.M. Portugal, et al. Tannery effluent treatment by nanofiltration, reverse osmosis and chitosan modified membranes. *Membranes*, 2020, vol. 10, no 12, p. 378. <https://doi.org/10.3390/membranes10120378>.
- [186]. B.Y. Tak, B.S. Tak, Y.J. Kil, et al. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: application of Box–Behnken design (BBD). *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 28, p. 307-315.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.008>.
- [187]. Irdemez, Şahset, Yalçın Şevki Yıldız, and Vahdettin Tosunoğlu. "Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes." *Separation and purification Technology* 52.2 (2006): 394-401.
- [188]. G. A. Kurtoglu, et M.K. Öden, Optimization of the effect of copper electrodes on the removal efficiency of 4-chlorophenol from aqueous solution by electrocoagulation. *Environ. Res. Technol.*, 2022, vol. 5, no 1, p. 33-43.
<https://doi.org/10.35208/ert.1014814>.
- [189]. N. Huda, A.A.A. Raman, M.M. Bello, et al. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: effects of process parameters and optimization. *J. Environ. Manage.*, 2017, vol. 204, p. 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.028>.

- [190]. M. Emamjomeh, S. Kavand, H. Jamali, et al. The treatment of printing and packaging wastewater by electrocoagulation–flotation: the simultaneous efficacy of critical parameters and economics. *Desalin. Water Treat.*, 2020, vol. 205. <https://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020.26339>.
- [191]. K.K. Garg, et B. Prasad, Development of Box Behnken design for treatment of terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: optimization of process and analysis of sludge. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, no 1, p. 178-190. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.012>
- [192]. H. Kamyab, M.A. Yuzir, F.F. Al-qaim, et al. Application of Box-Behnken design to mineralization and color removal of palm oil mill effluent by electrocoagulation process. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, p. 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16197-z>.
- [193]. H.G.J. Pacheco, N.Y.M. Elguera, H.D.Q. Sarka, et al. Box-Behnken Response Surface Design for Modeling and Optimization of Electrocoagulation for Treating Real Textile wastewater. *Int J Environ Res.*, 2022, vol. 16, no 4, p. 1-12. <https://doi.org/10.1007/s41742-022-00419-4>.
- [194]. P. Canizares, M. Carmona, J. Lobato, et al. Electro dissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, no 12, p. 4178-4185. <https://doi.org/10.1021/ie048858a>.