République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté de la technologie

Département de Génie des Procédés et environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés.

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Approche méthodologique à la modélisation par les plans d'expériences pour le traitement des émulsions huile eau par électrocoagulation

Proposée etDirigéepar:

Dr.TIRMohamed

Réalisées par:

BOUMEZIOUD Kheira

SARI Yasmina

2016-2017

Remerciements

*Le présent travail est pour nous une occasion d'exprimer encore une fois notre reconnaissance et notre gratitude envers **Allah** tout puissant.*

La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'aide et la participation de plusieurs personnes avec lesquelles nous avons étroitement élaboré et qui nous ont fait part de leurs connaissances et leur savoir faire.

Avant tout nous remercions :

Nos chers parents qui grâce à eux on est arrivé à ce stade, grâce à leurs encouragements, leur compréhension, qui nous ont guidé depuis notre enfance vers le chemin de savoir.

*Notre promoteur : **Dr.** Tir Mohamed pour son aide, son encouragement et son suivi pour réaliser ce travail.*

Nous adressons nos remerciements aux membres de jury :

***Dr.** NEDJHIOUI. M, d'avoir accepté de juger ce travail.*

Nous remercions Mohamed pour son encouragement

Nos sincères remerciements vont également à touts les enseignants du département de Génie procédés de l'université de Médéa, et à touts les enseignants qui ont participé à notre formation.

Merci à toutes et à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail particulièrement :

A ma maman et A mon papa, A celle qui a tout souffert, sans me faire Souffrir, Qu'elle m'a tout offert pour me voir réussir ;

et tout le respect ; Qu'il trouve ici l'expression de mon affection

A tous les membres de ma famille, surtout:

À mes frères ***Rabeh,haroun ,****est leur enfants.*

À mes sœurs ***Ahlam , Mira , wiam , Rania Zobida ,Misso.***

Sans oublier mes amis ***Fatma , widad, Djamila .Sabrina ,Hanan .***

,*…et tous ceux que je ne peux pas*

citer ici car la liste serait trop longue, un grand merci à ***Mohamed*** *.*

A mon binôme Yasmina .

A tous mes amis sans exception. A tous ceux qui m'aiment ; et tous ceux que j'aime.

Kheira

Dédicace

*Au nom d'**Allah** qui nous a éclairé les chemins du savoir.*

Je dédie ce modeste travail

Aux prunelles de mes yeux, et la lumière de mes jours, la source
*de mes efforts, et la flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur **mes chers parents***
que j'adore, Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études

*À mes sœurs **: fatima el Zahraa** et **Amina***

*A mes frère **: Zakaria , farouk et Maamar Abd elhadi***

*A mon marie **M.ABD ESSAMIE** et sa famille*

A tout ma famille sans exception

A tout mes amis

*À mon binome **: KHEIRA***

Yasmina

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENIRALE		
CHAPITRE I : Généralité sur les pollutions et les émulsions		
I	*La pollution de l'eau…….....*	3
I.1	*Introduction…….....*	3
I.2	*Définition.……*	3
I.3	*Origines de La pollution de l'eau.……..*	3
I.4	*Les types de Pollution.…….....*	4
I.4.1	*Pollution physique.……*	4
I.4.2	*Pollution chimique.…….*	4
I.4.3	*Pollution microbiologique.……..*	4
I.5	*Généralités sur les émulsions.……*	5
I.5.1	*Définition ……..*	5
I.5	*Les types d'émulsion.……..*	5
I.5.3	*Stabilité des émulsions.……..*	6
I.5.4	*Instabilité des émulsions ……..*	7
I.6	*Définition des huiles de coupe et leurs domaines d'utilisation ……...*	10
I.7	*Impact sur l'environnement.……*	10
I.8	*Traitement des effluents huileux ……*	11
Chapitre II : le procède d'électrocoagulation		
II.1	*Introduction.……..*	12
II.2	*Historique d'électrocoagulation.……*	12
II.3	*Théorie d'électrocoagulation.……..*	13
II.3.1	*Principe d'électrocoagulation.……*	13
II.3.2	*Les différents types d'électrodes et connections électriques.……*	15
II.3.2.1	*Electrodes mono-polaires ……...*	15
II.3.2.2	*Électrodes bipolaires.……*	16
II.4	*Paramètres fondamentaux de procédé.……*	16

II.5	*Principale loi d'électrolyse régissant l'électrocoagulation.……..*	17
II.5.1	*La seconde loi de Faraday.……..*	17
II.5.2	*Energie consommée.……..*	19
II.6	*Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation.……..*	19
II.7	*Conclusion.……..*	20
Chapitre III : Généralités sur les plans d'expériences		
I	***INTRODUCTION***	21
III.2	***Notion du domaine expérimental……...***	21
III.2.1	***Facteur……..***	21
III.2.2	***Réponse……***	23
III.2.3	***Coordonnées centrées réduites……..***	23
III.2.4	***Matrice d'expériences……***	23
III.2.5	***Surface de réponse…….***	23
III.3	***Principaux avantages des plans d'expériences…….***	24
III.4	***Modélisation e surface de réponse……...***	24
III.4.1	***Définition du modèle empirique……***	25
III.4.2	***Analyse statistique du modèle……***	25
III.4.2.1	***L'analyse globale du modèle……...***	26
III.4.2.2	***Qualité descriptive***	27
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUTIONS		
IV.1	**Introduction**	28
IV.2	**Présentation de la méthodologie d'étude en plan d'expériences**	28

IV.3	**Choix des facteurs**	
VI.3.1	**Centre d'intérêt et pas de variation**	
VI.3.2	**Domaine expérimental**	31
VI.3.3	**Réponses étudiées**	31
VI.3.4	**Construction de la matrice d'expériences**	32
IV.5	**Modélisation en surface des réponses**	
IV.5.1	**Analyse statistique des résultats d'essais**	
IV.5.1.2	**Analyse de la variance**	
IV.5.1.2	**Analyse statistique des coefficients du modèle**	37
IV.5.1.3	**Analyse statistique des résidus**	40
IV.5.2	**Analyse graphique du modèle**	
IV.5.2.1.	**Graphique d'adéquation des modèles**	
IV.5.2.2	**Représentation graphique des courbes d'iso-réponse**	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur les pollutions et les émulsions

Figure I.1 : Emulsions stabilisées par des agents tensioactifs**……5**

Figure I.2 : Les différents types d'émulsions**……6**

Figure I.3 : Représentation schématique d'un tensioactif**……7**

Figure I.4 : Phénomènes d'instabilité des émulsions**……8**

Chapitre II : procédé d'électrocoagulation

Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation**……14**

Figure II .2 : Connexion mono polaire en parallèle**……16**

Figure II .3 *:* Connexion mono polaire en série**……..17**

Figure II .4 *:* Connexion bipolaire en série**……18**

Chapitre III Généralités sur les plants d'expériences

Figure III.1: Le domaine de variation est constitué de toutes les valeurs comprises entre le Niveau bas du facteur (–1) et le niveau haut (+1) **……21**

Figure III.2 : Représentation du domaine d'étude**……..22**

Figure III.3 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse**……24**

Chapitre IV Les Résultats et discussions

Figure IV.1 Dispositif expérimental de l'électrocoagulation**……... 34**

Figure IV.2. Graphe d'adéquation du modèle d'abattement de la turbidité**……. 43**

Figure IV.3. Graphe d'adéquation du modèle d'abattement de la DCO**……... 44**

Figure IV.4 : Effet des facteurs principaux et des interactions**……. 44**

Figure IV.5 : Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la turbidité en fonction de la densité de courant et le pH de l'émulsion H/E traitée par électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium**……. 46**

Figure IV.6: Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la DCO en fonction de la densité de courant et le pH d'une émulsion H/E traitée par électrocoagulation ; (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium**…… 47**

Figure IV.7 : Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la turbidité en fonction de la densité de courant et le temps de traitement d'une émulsion H/E par l'électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium**…… 48**

Figure IV. 8: Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la turbidité en fonction de la densité de courant et le temps de traitement d'une émulsion H/E par l'électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium**…… 49**

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre III Généralités sur les plants d'expériences

Tableau. III.1- Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet à deux facteurs**…….23**

Tableau III.2 : ANOVA : analyse de régression **……...27**

Chapitre IV Résultats et discussions

Tableau IV.1: Facteurs influençant le processus de traitement de l'émulsion par électrocoagulation**……30**

Tableau IV.2: Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influencent le traitement des émulsions par électrocoagulation**…….30**

Tableau IV.3: Domaine expérimental**…….31**

Tableau IV.4 : Matrice d'expériences en variables réelles**…….33**

Tableau IV.5 : La présentation des réponses**……..34**

Tableau IV.6: Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux**…….35**

Tableau IV.7 : Analyse de variance du modèle de la turbidité**…….…...36**

Tableau IV.8 : Analyse de variance du modèle du DCO**……37**

Tableau IV.9 : Qualité descriptive et prédictive des modèles**……37**

Tableau IV .10 : Estimation des coefficients du modèle de la turbidité**…….38**

Tableau IV.11 : Estimation des coefficients du modèle de la DCO**……...39**

Tableau. IV.12: Résultats du turbidité calculés par le modèle**……41**

Tableau .IV.13: Résultats de la DCO calculés par le modèle**……42**

LISTE DES SYMBOLES

v	vitesse de sédimentation ou de flottation
m	masse apparente des gouttelettes
η	viscosité de la phase continue
r	rayon de la gouttelette
Δρ	différence de masse volumique entre la gouttelette et la phase continue
g	Accélération de la pesanteur
b_0	terme constant du modèle
e_i	erreur expérimentale
V	volume de la solution traitée (m^3).
F	constante de Faraday = 96485,3 $C.mol^{-1}$
t	durée d'électrolyse en s
I	Intensité imposée aux bornes des électrodes en A
Z	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée
M	masse molaire de l'ion considéré en $g.mol^{-1}$
m_{th}	masse théoriquement dissoute
m_{exp}	Masse expérimentalement formée (g)

LISTE D'ABRIVIATION

EC	Electrocoagulation.
DCO	Demande chimique en oxygène.
P	probabilité
R^2	Coefficient de détermination
R	Le rendement
$R_{ajustée}$	Rendement ajustée
RSM	Modélisation en surface de réponse
t	Le tempe
H/E	Emulsion huile dans l'eau
E/H	Emulsion l'eau dans l'huile
Fe	Le fer
Al	L'Aluminium
$Fe(OH)_2$	Hydroxyde de fer
DF	
SS	
MS	
F	
P	
SD	
ANOVA	Analyse of variance

الملخص

تعتبر مياه الصرف الصحي الزيتية نفايات خطرة يمكن ان يكون لها تاثير سلبي كبير على البيئة .

هناك عدة تقنيات يمكن تطبيقها للفصل بين مستحلبات زيت /ماء ولكن وفقا لخصائص مياه الصرف الصحي .

وكان الهدف من هذه الدراسة التعرف على النمذجة السطجية وطريقة التخثر الكهربائي المطبق على علاج مستحلب زيت القطع .

باستخدام تصميم التجارب تم دراسة اربعة معايير كثافة التيار (X_1)ودردجة الحموضة الاولية من مستحلب (X_2) ,وقت المعالجة (X_3)وطبيعة الاقطاب (X_4).

اظهر تحليل التباين(ANOVA) ارتفاع قيمة معامل التحديد مما يدل على ان التسوية المرضية يتم توفيرها من قبل نماذج تراجع الدرجة الثانية بين البيانات التجريبية والمقدرة

الكلمات المفتاحية التخثر الكهربائي ,المعالجة , مستحلب ,مخططات التجارب, النمدجة

Résumé

Le présent travail traite l'abattement de la turbidité et de la demande chimique en oxygène (DCO) d'une émulsion d'huile de coupe dans un réacteur batch d'électrocoagulation (EC) utilisant des électrodes en fer et en aluminium. Un plan d'expériences D-Optimal a été utilisé pour évaluer les effets individuels et interactifs de quatre paramètres indépendants sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Les paramètres étudiés sont: la densité de courant (X_1), le pH initial (X_2), le temps de traitement (X_3) et le type d'électrodes (X_4). L'analyse de la variance (ANOVA) a montrée une valeur élevée du coefficient de détermination (R^2= 0,99), ce qui montre qu'un ajustement satisfaisant est assuré par les modèles de régression de second ordre entre les données expérimentales et estimées.

Les graphiques iso-réponses ont été utilisés pour localiser les valeurs optimales des paramètres étudiés. Des abattements maximaux de turbidité et de DCO de 98,5% et 91,2%, respectivement, ont été observés dans des conditions optimales.

Les mots clés : électrocoagulation , traitement, émulsion, Modilisation ,plan d'experiences

Abstract

The present paper deals with turbidity and chemical oxygen demand (COD) removal of a cutting oil emulsion (COE) in a batch electrocoagulation (EC) reactor using iron and aluminum electrode. A D-Optimal experimental design has been employed to evaluate the individual and interactive effects of four independent parameters on the turbidity and COD removal efficiency. The parameters studied are current density (X_1), initial pH(X_2), treatment time (X_3) and electrode type (X_4). The results have been analyzed using analysis of variance (ANOVA). Analysis showed a high coefficient of determination value (R^2= 0,99) and satisfactory prediction for second-order regression model. Graphical contour plots has been used to locate the optimum values of studied parameters. Maximum turbidty and COD removal of 98.5% and 91.2%, respectively, was observed at optimum conditions

Key Words : electrocoagulation, treatment time , emulsion, experimental design

Introduction générale

Les industries mécanique et métallurgique sont reconnue polluante puisque leur rejets sont fortement chargés en DCO, turbidité, matières organiques non biodégradables, etc.…

Ces effluents peuvent contenir des produits chimiques qui affectent la santé humaine et les écosystèmes naturels. Bien que les émulsions ne constitue qu'une petite partie du volume total des déchets de décharge de l'industrie, mais à cause de la stabilité chimique de ces polluants, ils ne sont pas facilement éliminés par des méthodes traditionnelles telles que la coagulation-floculation, la précipitation, l'adsorption … etc.

La présence de l'huile dans l'eau peut se manifester de trois manières : mélange immiscible, émulsion **huile /eau** instable et émulsion secondaire **huile/eau** très stables. Dans les deux premiers cas, la séparation de l'huile est facile et nécessite l'utilisation de procèdes mécaniques ou physico-chimiques. La réglementation dans le domaine de l'environnement impose un traitement de ce type d'émulsions avant leur rejet.

Les techniques électrochimiques, en répondant aux exigences économiques et écologiques, s'avèrent particulièrement bien adaptées à la déstabilisation des émulsions des fluides de coupe.

L'électrocoagulation est une technique électrolytique dérivée de la coagulation chimique classique. Elle permet d'éliminer les polluants dissous grâce à la production insitu de flocs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodiques d'électrodes solubles d'aluminium ou de fer. Pour réduire le nombre d'expérience, on a développé une stratégie expérimentale telle que le plant d'expériences et l'optimisation du procédé.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la pollution, les émulsions et les différentes techniques de traitement des émulsions.
- Le deuxième chapitre sera consacré au procédé d'électrocoagulation et ces applications.
- Le chapitre trois sera consacré à la généralité de plan d'expériences (**MODE 6.0**) : introduction, la notion du domaine expérimental, les principaux avantages, modélisation en surface de réponse.
- L'étude de modélisation en surface de réponse est présentée dans le chapitre IV, cette modélisation est basée sur le plan D-optimal à quatre variables, à savoir, la densité de

courant, le pH du milieu le temps de traitement et la nature des électrodes. L'usage d'un plan d'expériences permet d'obtenir le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences et en outre de modéliser les résultats expérimentaux ;

Enfin nous avons terminé ce travail par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

I. La pollution de l'eau

I.1. Introduction

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirecte altérant les modalités de répartitions des flux d'énergie, des niveaux de radiations, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elles a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique quelles organismes aquatiques. Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être inorganiques ou organiques, certains sont facilement dégradable chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques.

I.2 Définition

La pollution est définie par Le Nouveau Petit Robert comme étant la « **dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant** », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore [1].

I.3 Origines de La pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole [2].

- Origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.

- Origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.

- Origine agricole et industrielle, comme par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées

par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures et des résidus de traitement métallurgique.

I.4 Les type de Pollution

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être classé selon le type de polluant en trois catégories:

I.4.1 Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (élévation de température) et la pollution atomique (présence des éléments radioactifs) [3].

I.4.2 Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables. On distingue d'une part, les polluants organiques qui sont généralement biodégradables (matières organiques, les graisses) et d'autre part les polluants inorganiques qui sont généralement les plus toxiques. Les métaux lourds (Cd, Pb, Zn, Cr, Cu) provenant des activités industrielles, ainsi que des pratiques agricoles appartiennent à cette catégorie.

Actuellement, on parle aussi des micropolluants qui sont des composés présents dans les eaux, dans les boues ou dans les eaux naturelles à de concentrations de l'ordre du microgramme par litre (L'atrazine, un pesticide, le bisphénol…)

I.4.3 Pollution microbiologique

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes (bactéries, virus, parasites, champignons) [4]. Ces microorganismes sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques. L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins.

I.5 Généralités sur les émulsions

I.5.1 Définition

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes dont les diamètres sont en général supérieurs à 0,1 µm [5]. Les deux liquides ou phases formant l'émulsion sont appelées symboliquement eau (E) et huile (H).

Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. On parle d'émulsion directe lorsque c'est une émulsion d'huile dans l'eau (H/E ou E/H), la phase huileuse étant dispersée dans la phase aqueuse. Dans le cas contraire on parle d'émulsion inverse E/H ou H/E [6]

. La figure I.1 représente le schéma d'une émulsion huile dans l'eau (H/E) et eau dans l'huile (E/H).

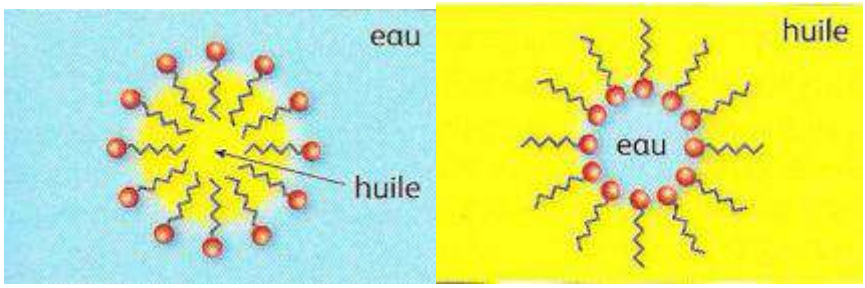
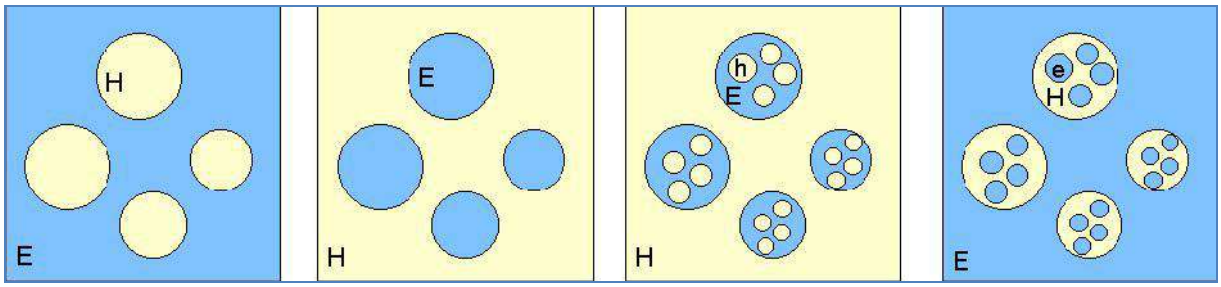


Figure I.1 : Emulsions stabilisées par des agents tensioactifs

Les émulsions sont largement produites et utilisées dans l'industrie, soit comme matériaux à consommer (industrie alimentaire, pharmacie) soit à appliquer sur des surfaces en tant que vecteur d'agent non miscible à l'eau (revêtement routiers, produits cosmétiques) [5].

I.5.2 Les types d'émulsions

Il existe différents types d'émulsions, représentés sur la figure I-2. Les émulsions simples ou des gouttes d'eau ou d'huile sont dispersées respectivement dans l'huile ou l'eau sont appelées E/H et H/E. Il existe également des structures plus complexes appelées émulsions doubles ou émulsions multiples où la phase dispersée contient à son tour des gouttelettes. Les deux types d'émulsions doubles sont notées e/H/E et h/E/H où la phase la plus interne et la phase la plus externe sont soit aqueuses, soit huileuse (fig. I.2) [7]



H/E E/H h/E/H E/H/E

Emulsions simples Emulsions multiples

Figure I.2 : Les différents types d'émulsions

I.5.3 Stabilité des émulsions

La formation et la stabilisation des émulsions sont en grande partie contrôlées par les propriétés de l'interface séparant les deux phases immiscibles. A l'interface, les molécules des deux phases s'agencent de façon à minimiser l'énergie libre inter faciale. La grandeur physique qui donne une mesure de cette énergie par unité d'aire est la tension inter faciale, notée γ et exprimée en N/m ou en J/m². Plus la tension inter faciale entre les deux phases est faible, plus leur affinité l'une pour l'autre est forte, et plus il est aisé d'augmenter la surface les séparant et donc de former une émulsion.

La présence ou l'ajout de produits chimiques, appelés tensioactifs, facilite la formation d'une émulsion, en abaissant la tension inter faciale entre les deux phases en présence. Pour se faire, ces molécules doivent se positionner à l'interface entre les deux phases et donc posséder une affinité pour chacune d'elles. L'eau étant un milieu polaire et l'huile un milieu généralement apolaire [18]. Un tensioactif doit donc être formé de deux parties distinctes : l'une polaire (hydrophile) et l'autre apolaire (hydrophobe) (figure I.3).

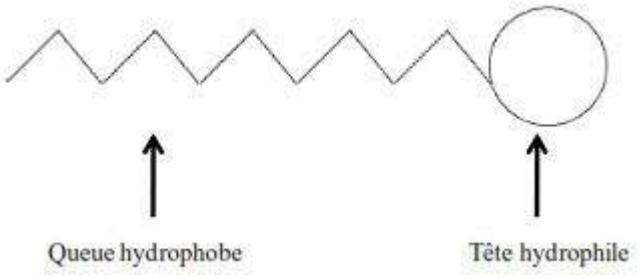


Figure I.3 : Représentation schématique d'un tensioactif.

Suivant la nature de la tête polaire, un tensioactif peut être : [8].

- ✓ anionique; il s'ionise négativement en phase aqueuse (par exemple $R\text{-}COO^-$),
- ✓ cationique; il s'ionise positivement en phase aqueuse (par exemple $R\text{-}NH_3^+$),
- ✓ amphotère (ou zwitterionique); il possède alors les deux types de charges (par exemple un groupement carboxylate et un ammonium quaternaire $NH_3^+\text{-}R\text{-}R'\text{-}COO^-$),
- ✓ ou non ionique; il ne se dissocie pas en phase aqueuse (par exemple R-OH, R étant unGroupe alkyle).

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques. Pour être stable physiquement, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage/sédimentation.

La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie. [9]

I.5.4. Instabilité des émulsions

Au cours du temps, une émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent ; les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories, schématisées sur la **figure I.4 :**

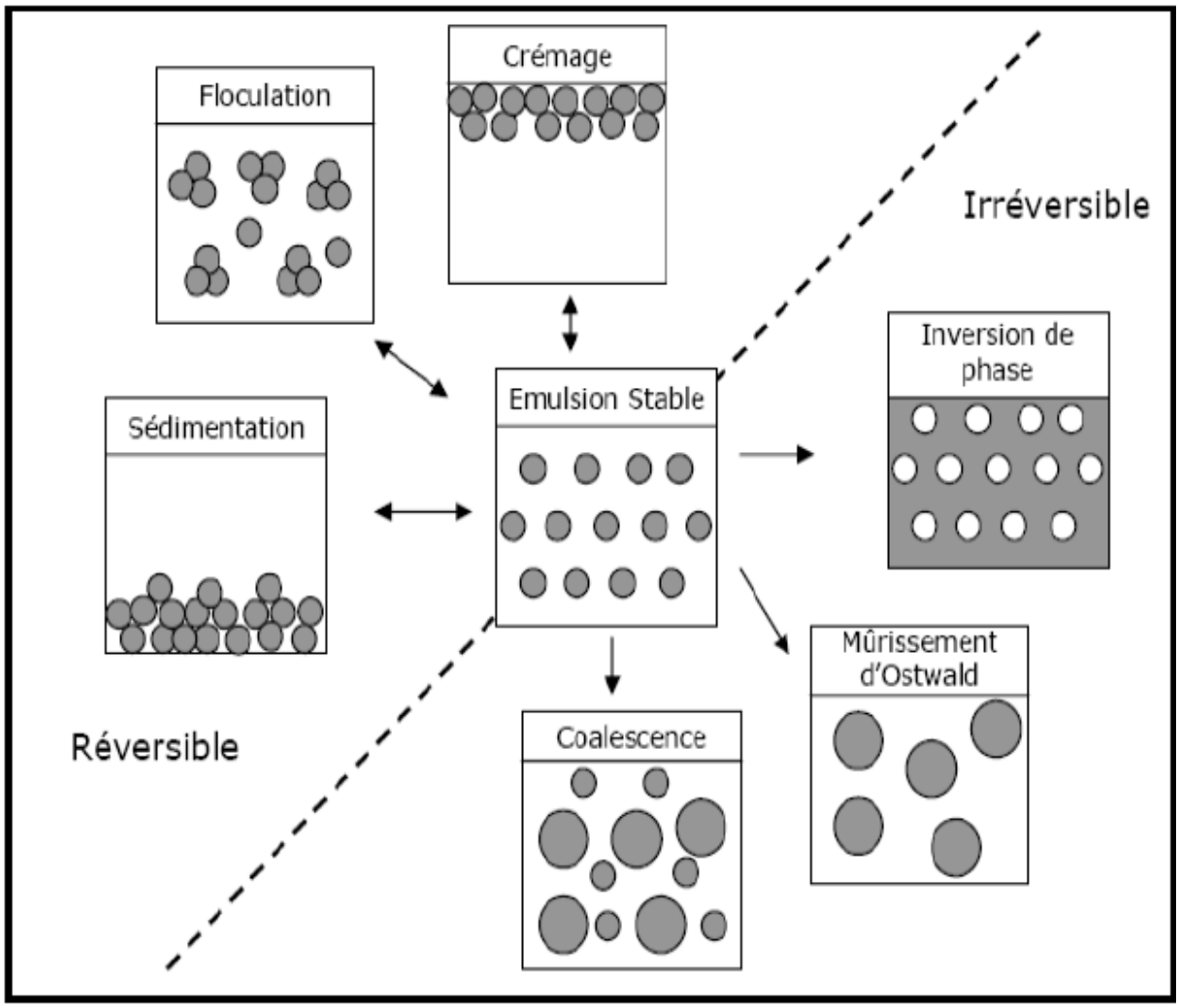


Figure I.4 : Phénomènes d'instabilité des émulsions [17].

- La première regroupe le phénomène de migration de gouttes et met en jeu des phénomènes réversibles floculation, sédimentation et crémage ;
- La seconde concerne la variation de taille des gouttes, consistant en des processus irréversibles coalescence, murissement d'Ostwald ou inversion de phase.

Les principales étapes de la rupture d'une émulsion (figure I.5) sont :

- la floculation; les gouttelettes viennent en contact et s'agrègent sous l'effet de agitation thermique et de forces attractives de Van der Wals [10].

- la sédimentation ou le crémage; les flocs de gouttelettes migrent, selon la densité des deux phases, vers le bas (sédimentation) ou vers le haut (crémage) du récipient contenant l'émulsion. Le crémage ou la sédimentation de la phase dispersée est due à la différence de densité entre phase dispersée et phase dispersante, la vitesse du processus est donnée par la loi de stokes [11].

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho g r^2}{\eta}$$

Avec

v = vitesse de sédimentation ou de flottation,

m = masse apparente des gouttelettes,

η = viscosité de la phase continue,

r = rayon de la gouttelette,

$\Delta\rho$ = différence de masse volumique entre la gouttelette et la phase continue.

g : Accélération de la pesanteur.

- la coalescence; les gouttelettes en contact fusionnent pour former des gouttes de plus grand volume. Ce phénomène se répète jusqu'à la démixtion complète du système en deux phases distinctes.

- Inversion de phase ; l'inversion de phase est un phénomène de dégradation de l'émulsion. L'inversion de phases est un phénomène par lequel des émulsions contenant des fractions volumiques élevées de phase dispersée peuvent s'inverser en passant par exemple de E/H à H/E et qui apparait généralement après addition de certains agents, ou par modification de la température [12].

- Murissement d'Ostwald *;* Le mûrissement d'Ostwald, provenant de la diffusion d'une gouttelette dans une autre plus grande à travers la phase continue, tire son origine du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses.

I.6 Définition des huiles de coupe et leurs domaines d'utilisation

Les fluides de coupe sont des liquides formulés à partir d'un produit de base (huile minérale, huile grasse, un hydrocarbure, fluide de synthèse…) et d'un additif (agent anticorrosion, agent tensioactif, des bactéricides, des anti-moussants, etc. …). Ces produits sont utilisés dans le secteur de la mécanique pour le travail des métaux ; ils permettent de refroidir et de lubrifier les pièces et outils pendant l'usinage.

Il existe deux catégories de fluides de coupe :

- Les huiles entières, généralement sans eau, sont employées lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification.
- les fluides aqueux, sont préférés lorsque la propriété majeure recherchée est le refroidissement. Ils sont utilisés sous la forme d'émulsions, de microémulsions ou d'émulsions directes d'huile dans l'eau.

Dans les huiles " conventionnelles " (les plus utilisées), une grande partie de ces additifs sont toxiques pour l'homme ou pour son environnement.

Selon la formulation, on peut trouver dans les huiles neuves du chlore, du bore, et/ou des métaux lourds. Les huiles usagées, elles, contiennent la plupart de ces produits toxiques et parfois d'autres qui se sont formés pendant l'utilisation.

I.7 Impact sur l'environnement

Les fluides de coupes perdent leurs efficacités au fil des mois du fait des dégradations thermiques des huiles, des agents bactéricides et du fait de leur pollution par les matières en suspensions et par des huiles libres de lubrification [13] . et donc il est nécessaire de procéder périodiquement à leur remplacement et à se débarrasser des effluents usagés.

Le rejet direct des liquides neufs ou usagés, même sous forme diluée, est dangereux pour le milieu naturel. Les huiles, en flottant sur la surface des eaux empêchent tout échange entre l'atmosphère et la vie aquatique.

Le rejet direct constitue un danger pour l'environnement car ces effluents, très chargés en tensioactifs et en polluants organiques, présentent une DCO variant de 3 à 200 g/L [14]. De plus, du fait de leur grand pouvoir de pénétration dans le sol, ils constituent une menace très grave pour les nappes phréatiques.

Les développements importants des formulations des huiles de coupes ainsi que les préparations des émulsions synthétiques ou semi synthétiques compliquent d'avantage le problème de l'épuration des effluents [15]

I.8 Traitement des effluents huileux

Les émulsions d'huiles de coupe sont très stables, du fait de la présence d'agents tensioactifs et Co-tensioactifs. En raison de leur stabilité, ces émulsions décantent très mal, sont donc difficiles à traiter au moyen de simples séparateurs gravitaires. Les procédés physico-chimiques peuvent déstabiliser l'émulsion au moyen de réactifs pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles. [16]

Face à des contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet édictées par la législation. Face à ce problème, les industries sont obligées de dépolluer leurs effluents en utilisant de techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses. De ce fait, on peut citer les différentes techniques qui peuvent être appliquées pour ce traitement.

- Procédés thermiques.
- Procédés électriques.
- Procédés physico-chimiques.
- Procédés membranaires
- Procédés électrochimiques

II.1. Introduction

Dans le domaine industriel, une attention particulière a été portée aux industries en développant la recherche pour l'identification des méthodes économiques de traitement de leurs rejets et répondre aux normes exigées. Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit à offrir une meilleure connaissance du traitement des rejets liquides par une méthode électrochimique **« ELECTROCOAGULATION »,** une solution révèle moins chère et plus efficace pour le traitement de ces rejets.

II.2 Historique d'électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé ou les anodes étaient alors des plaques de fer et d'aluminium.

En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930) en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, Stuart réalisa une étude comparative entre le procédé d'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium et le procédé de coagulation chimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique.

Bonilla, en 1947 réalisa une comparaison économique. Il conclut que pour des installations de petites tailles, l'électrocoagulation pouvait s'avérer plus compétitive que des procédés classiques.

Les premiers développements commerciaux de l'électrocoagulation datent seulement des années 1970. Dès lors, plusieurs modifications et améliorations ont été réalisées, donnant lieu

à de nombreux succès, au niveau expérimental, pour épurer divers types d'effluents.

En 1984, Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques [19].

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants.

Depuis les années 90, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi – conducteurs…).

Aujourd'hui, grâce à une plus grande conscience de pollution et de conditions de normalisation de l'industrie. Plus récemment, plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques.

II.3 Théorie d'électrocoagulation

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former des flocs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ionique présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produis par dissolution électrochimique de l'ordre sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Vander wals prédominent causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc : Le floc forme suite à coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [20].

II.3.1 Principe d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse qui 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 flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).

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

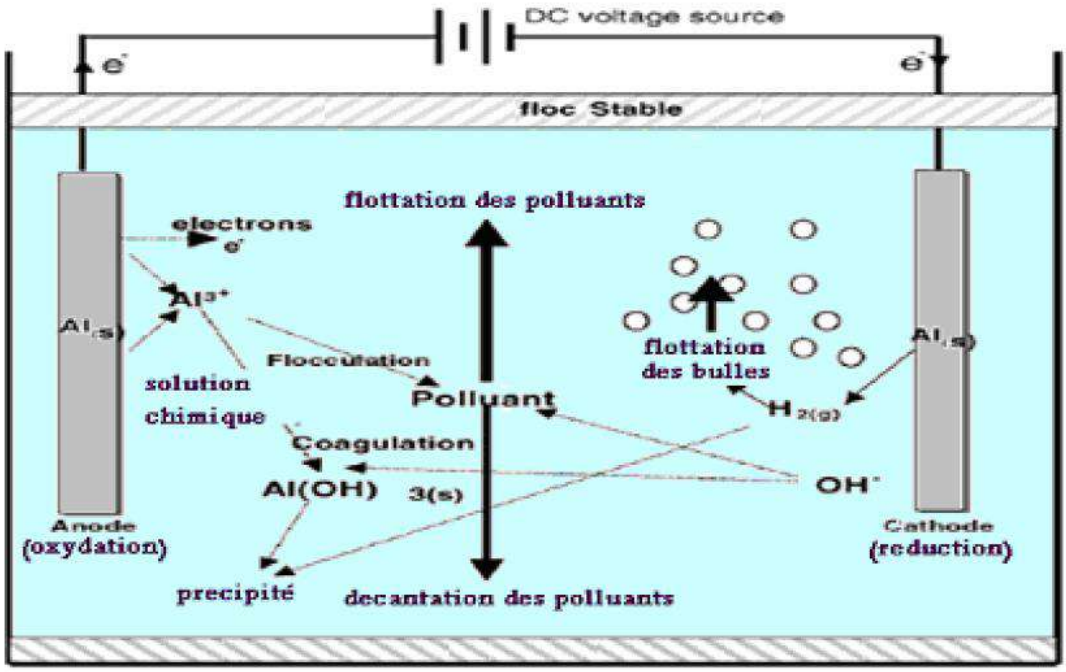


Figure II -2: Schéma du principe de l'électrocoagulation [21]

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 deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [22].

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en Aluminium) sont [23]:

- ***A l'anode***

On a oxydation, le métal va passée de l'état ionique selon la réaction :

$$M_S \rightarrow M_{aq}^{n+} + ne- \quad (II\text{-}1)$$

L'aluminium se dissout suivant la réaction [24.25,26].

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (II\text{-}2)$$

- La formation de l'hydrogène :

$$2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3e^- \quad (II\text{-}3)$$

Le fer après oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer Fe $(OH)_n$ avec n = 2 ou 3 **[40 24].**

La dissolution du fer conduit à la formation de fer ferreux Fe^{2+} se fait à travers la réaction suivante :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e- \quad (II\text{-}4)$$

$$2\ Fe^{2+} + 12O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^- \quad (II\text{-}5)$$

- **A la cathode**

On a réduction et le métal va passer de l'état ionique à l'état solide.

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M_S \quad (II\text{-}6)$$

Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation du gaz hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées (coagulées).

La réduction de l'eau :

$$H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^- \quad (II\text{-}7)$$

Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environs 10 à 100 µ m, et contribuent fortement à l'agitation du milieu [27].

II.3.2 Les différents types d'électrodes et connections électriques

A l'échelle industrielle une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces [28].

On distingue trois modes de connexions électriques : le mode mono polaire en série, le mode bipolaire en série et le mode monopolaire en parallèle. La différence entre les trois modes se trouve dans la connexion entre les électrodes qui entraîne une différence des expressions des tensions et des intensités de courant dans les cellules.

II.3.2.1 Electrodes mono-polaires

Les électrodes mono polaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série.

- **Connexion en parallèle**

La figure (*II -2*) montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposée en parallèle.

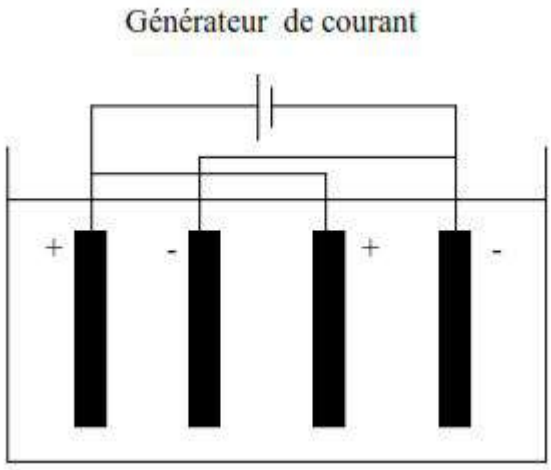


Figure II -2 : Connexion mono polaire en parallèle

Cette cellule d'EC consiste, essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles » .l'anode minimise de la passivation de la cathode : les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des même matériaux que l'anode de matières différentes.

- **Connexion en série**

Comme le montre la figure (*II-3*) chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre. Et n'a donc pas d'interconnexion avec les électrodes mono-polaires en série est similaire du point de vie électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

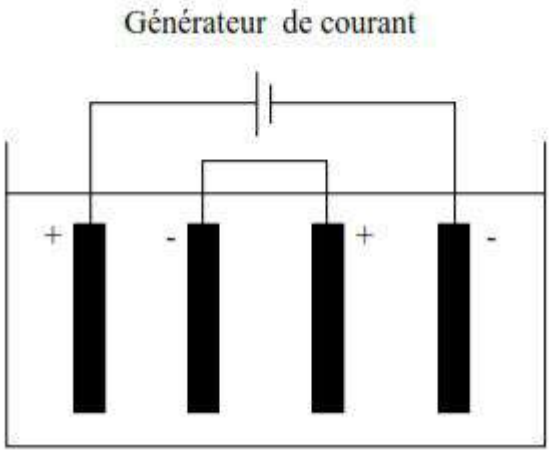


Figure II -3 *:* Connexion mono polaire en série

Dans un montage en série une même intensité de courant travers toutes les électrodes, la tension (différance de potentiel) nécessaire sera plus importante, puisque les résistances s'additionnement .il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faible et des tensions plus élevées [29].

II.3.2.*2.* Électrodes bipolaires

La connexion bipolaire en série présente des caractéristiques qui se rapproche de la précédente connexion.

Seules les deux électrodes mono-polaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la figure (*II-4*) Cette arrangement permet une installation plus simple, qui facilité la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes mono polaire les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en face chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au coté parallèle qui lui est adjacent les électrodes sacrificielles sont alors dite électrodes bipolaires.

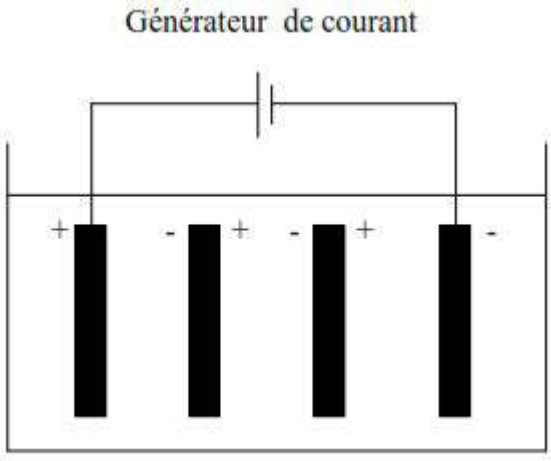


Figure II -4 : Connexion bipolaire en série

II.4. Paramètres fondamentaux de procédé

La performance du processus électrochimique est liée à plusieurs paramètres dont les plus importants sont :

a) pH de la solution à traiter :

Il y a nécessité de neutraliser le pH de la solution à traiter de manière à favoriser la formation d'hydroxyde de fer ou d'aluminium pour un meilleur taux de traitement.

b) Conductivité :

Pour diminuer la chute ohmique et donc la consommation énergétique, on peut agir sur la conductivité de la solution à traiter.

c) Densité de courant :

Pour amorcer le procédé électrochimique et pour avoir une quantité suffisante en coagulant dans la solution à traiter, il faut une densité de courant bien déterminée.

d) Espace entre électrodes :

Pour limiter les chutes ohmiques et les consommations de courant, il faut que l'espace entre les deux électrodes soit faible (1à 2 cm).

e) Temps d'électrolyse :

L'accroissement du temps augmente la qualité du filtrat et la filtration des flocs. Il y a donc un optimum à trouver pour avoir une meilleure séparation.

II.5. Principale loi d'électrolyse régissant l'électrocoagulation

II.5.1. La seconde loi de Faraday :

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis [30,31,32].

La seconde loi de Faraday est utilisée pour déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse et à un courant I [33].

$$m_{th} = \frac{I.t}{zFV} M \qquad \text{(II 8)}$$

Avec :

m_{th}: masse théoriquement dissoute en g

M : masse molaire de l'ion considéré en $g.mol^{-1}$

Z : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A

t : durée d'électrolyse en s

F : constante de Faraday = 96485,3 $C.mol^{-1}$

V : volume de la solution traitée (m^3).

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (R_{anode}) :

$$R_{anode} = \frac{m_{\exp}}{m_{th}} \times 100 \qquad \text{(II.9)}$$

Avec :

m_{exp} : Masse expérimentalement formée (g)

m_{th} : masse théorique (g) donnée par la loi de Faraday

II.5.2. Energie consommée :

L'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec :

E : énergie consommée (KWh/m^3) ;

U : tension d'électrolyse (volt) ;

I : intensité de courant d'électrolyse (A) ;

t : temps d'électrolyse (h) ;

V : volume de la solution traitée (m3).

II.6. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

Le processus d'électrocoagulation présente certains avantages par rapport aux procédés physico-chimiques [34,35]:

- Absence d'agitation mécanique.
- Elimination des fins colloïdes, ce qui permet d'obtenir des meilleures performances sur l'abattement de la DCO (demande chimique en oxygène).
- Pas d'ajout de produits extérieurs (coagulants, floculant).
- L'équipement est plus compact (temps de séjours plus faible).
- Par ailleurs, les opérations d'exploitation / maintenance sont réduites et simples. .

Néanmoins, des inconvénients existent [35,36]:

- ✓ La conductivité souvent faible de l'eau polluée
- ✓ La formation des dépôts sur les électrodes.
- ✓ La présence de certains ions tels que les chlorures
- ✓ Une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tarte au niveau de la cathode.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur le processus d'électrocoagulation. Nous avons traité le principe de l'électrocoagulation, les principales lois en électrolyse, les réactions aux électrodes et les différents types d'électrodes. L'efficacité de l'électrocoagulation est également très influencée par plusieurs paramètres tels que la densité du courant, le pH du milieu, la nature du matériau constituant les électrodes…….etc. Il s'avère que l'application de l'électrocoagulation a connu des applications dans des domaines très divers contribuant à l'élimination de plusieurs composes d'origines différents. Mais

malgré la performance du procédé d'électrocoagulation, ce dernier possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'application.

III.1 Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [37]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y et des variables, x_i. Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $Y=F(x_i)$

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 [38]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écarter les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants [39].

La méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle du domaine expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

III.2 Notion du domaine expérimental

III.2.1 Facteur

En général, un facteur varie entre deux bornes: la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans d'expériences, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur (Figure III.1).

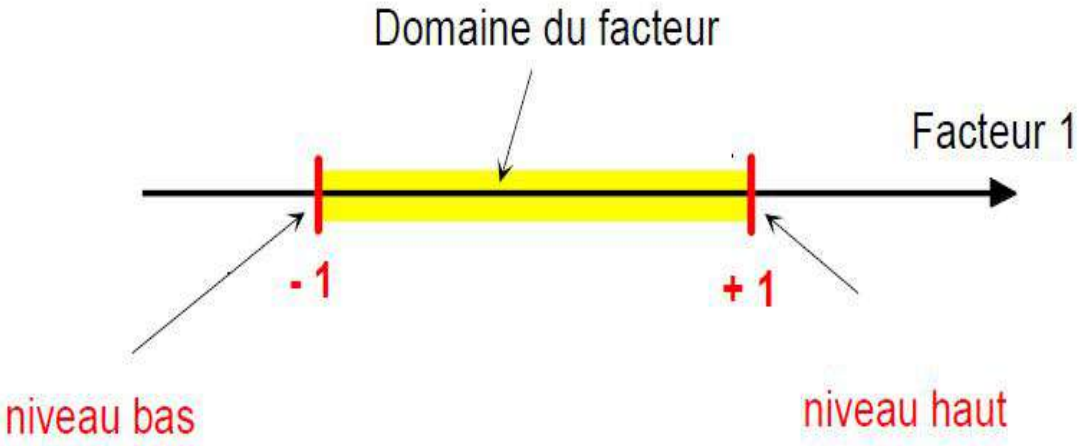


Figure III.1: Le domaine de variation est constitué de toutes les valeurs comprises entre le Niveau bas du facteur (–1) et le niveau haut (+1) [40].

Les facteurs étudiés peuvent être des variables continues (température, pression, mesure d'une longueur,…), ou discrètes (marque de l'outil, des personnes, méthodes de mesure,…).

Dans le cas de deux facteurs, le second facteur est représenté, lui aussi par un axe gradué et orienté. On définit comme le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions.

Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux. Le regroupement des domaines des facteurs définit le «***domaine d'étude***». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure III.2)

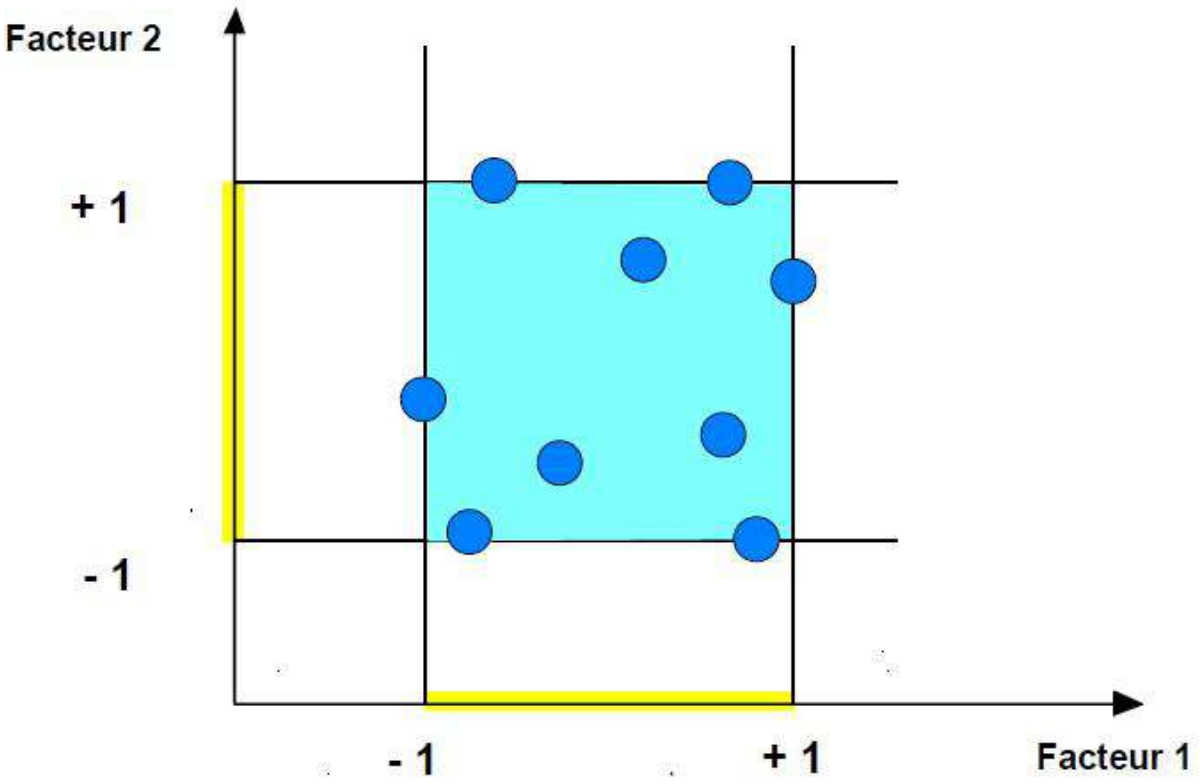


Figure III.2 : Représentation du domaine d'étude [40].

III.2.2. Réponse

La réponse est la grandeur étudiée ou grandeur de sortie, ou bien, est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.

III.2.3. Coordonnées centrées réduites

L'attribution de la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, donne deux modifications importantes :

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, X, est donné par la formule suivante :

$$X_i = \frac{A - A_0}{PAS} \qquad \text{(III. 1)}$$

Où $\mathbf{X}_i$ est la variable codée, **A** est la valeur réelle, le **A** est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le **PAS** est le pas de la variation de la variable réelle.

III.2.4. Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expérience est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais, elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteur est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels nous adapterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. La matrice d'expériences définit les essais à réaliser. Elle comprend une première colonne qui définie les essais et les autres colonnes indiquent les coordonnées des points expérimentaux (Tableau III.1).

Tableau. III.1*- Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet à deux facteurs*

Numéro de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Réponse
1	-	-	Y_1
2	+	-	Y_2
3	-	+	Y_3
4	+	+	Y_4

III.2.5. Surface de réponse

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A

l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée **surface de réponse** (figure III.3).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

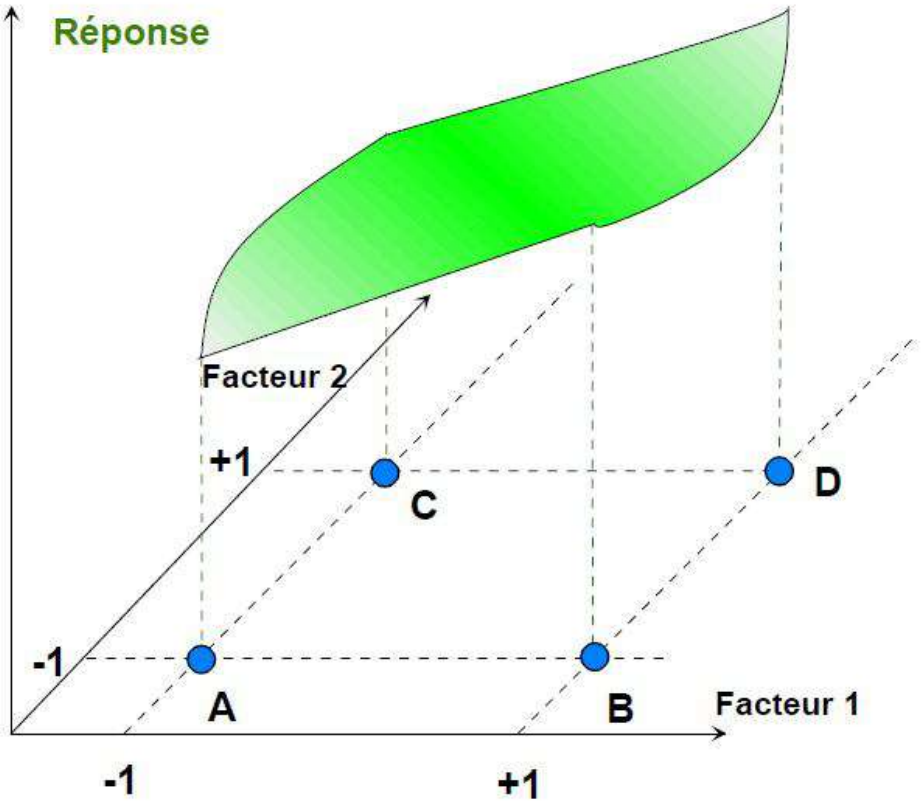


Figure III.3 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse [40].

III.3 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- 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

III. 4. Modélisation en surface de réponse

La méthode des surfaces de réponse est un outil utilisé depuis le début des années cinquante dans plusieurs domaines scientifiques tels que la biologie animale et végétale, les sciences humaines, la chimie, l'industrie et l'ingénierie [41].

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne RSM, mis pour Réponse Surface Méthodologie. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative [42].

III.4.1. Définition du modèle empirique

Le modèle mathématique a priori ou le modèle postulé est le plus souvent polynomial, décrivant les variations de la fonction réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, ….., y_N relativement aux valeurs de k facteurs x_1, x_2, ….., x_k, peut être présenté sous la forme générale :

$$Y=f(x_1, x2, x3…x_k \qquad (III.2)$$

Où : Y est la grandeur qui représente la réponse

La forme générale suivante du modèle polynomial, qui présente des termes du second degré, pourra être retenue.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^k \beta_i X_i + \sum_1^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (III.3)$$

Dans lequel, β représente les coefficients du modèle à identifier (β_0 la constante, β_i les coefficients associés aux facteurs, β_{ii} les coefficients associés aux termes quadratiques et β_{ij} les coefficients associés aux interactions d'ordre 1), *k* désigne le nombre de facteurs x_i pris en considération dans le modèle.

III.4.2. Analyse statistique du modèle

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats d'essais qui sont, pour chacun des traitements du plan d'expérience, des valeurs particulières d'une variable aléatoire.

La mise en œuvre de tests statistiques doit permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus à savoir :

- Un modèle décrivant la variation de la réponse dans le domaine expérimental.

- Des estimations des coefficients associés aux différents monômes du modèle.
- Des résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

*III.4.2.*1 L'analyse globale du modèle

Cette première étape de l'analyse statistique aboutit à la construction du tableau d'analyse de régression et à la détermination de la qualité descriptive du modèle [43].

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (Tableau *ANOVA*). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies.

L'analyse de régression consiste à expliquer la variation totale de la réponse à partir de la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^{N}\left(Y_i - \bar{Y}\right)^2 \qquad \text{(III.4)}$$

Cette quantité est indépendante du modèle postulé. On décompose ensuite cette somme de carrés en une somme de deux termes SCM et SCE.

Le premier terme traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne, soit encore :

$$SCM = \sum_{i=1}^{N}\left(\hat{Y}_i - \bar{Y}\right)^2 \qquad \text{(III.5)}$$

On rappelle que l'application de la méthode des moindres carrés utilisée pour la détermination des coefficients du modèle, induit la relation (III.6) :

$$\bar{Y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Y_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \hat{Y}_i \qquad \text{(III.6)}$$

Le second terme traduit la somme des carrés des résidus, dont on sait qu'elle est minimale grâce à l'utilisation de la méthode des moindres carrés :

$$SCE = \sum_{i=1}^{N}\left(Y_i - \hat{Y}_i\right)^2 \qquad \text{(III.7)}$$

On vérifie immédiatement la relation suivante, encore appelée équation d'analyse de variance ou équation d'analyse de régression :

$$SCT = SCM + SCE \tag{III.8}$$

L'analyse statistique du modèle dans sa globalité se poursuit par la construction d'un test statistique. Il s'agit du test de comparaison du rapport de deux variances à une valeur donnée. On définit pour cela la statistique, notée F_{obs} à partir de la relation (III.9) :

$$F_{obs} = \frac{SCM / ddl_M}{SCE / ddl_E} = \frac{SCM / (P-1)}{SCE / (N-P)} \tag{III.9}$$

Les quantités *(P-1)* et *(N-P)* correspondent respectivement au nombre de degrés de liberté affectés à la somme des carrés associée au modèle *(SCM)* et à la somme des carrés associés aux résidus *(SCE)*. Le rapport F_{obs} exprime donc le rapport entre 2 variances. Pour le $i^{ème}$ traitement du plan d'expériences, la valeur observée Y_i du résultat d'essai représente une valeur particulière de la variable aléatoire caractérisant la réponse pour ce traitement. Par voie de conséquence, la statistique F_{obs} est elle-même une variable aléatoire dont les valeurs suivent une fonction de répartition théorique, appelée loi de *F* ou loi de Snedecor.

On utilise cette loi pour savoir à partir de quelle valeur particulière, appelée valeur critique, le numérateur de la quantité F_{obs} est significativement supérieur au dénominateur.

L'analyse de la variance (*ANOVA* ou Analysis Of Variance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus (***Tableau III.3***).

Tableau III.3 : *ANOVA : analyse de régression*

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F_{obs}	F_C
Modèle (Régression)	$P-1$	SCM	$\frac{SCM}{P-1}$	$\frac{SCM}{SCE}$	$F_{(P;N-P)}$
Résidus	$N-P$	SCE	$\frac{SCE}{N-P}$		
Total	$N-1$	SCT			

II.4.2.2 Qualité descriptive

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses expérimentales et les réponses estimées. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle {***réponses estimées = f (réponses expérimentales)***}. Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$, la qualité descriptive du modèle sera a priori plutôt bonne.

En plus, la qualité descriptive du modèle polynômial est exprimée par les coefficients de détermination R^2 *et* $R^2_{ajusté}$ donnés par les équations (*III.*) et (*III.*), respectivement.

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{(SCM + SCE)} = \frac{SCM}{SCT} \qquad \text{(III10.)}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SCE \big/ ddl_E}{(SCM + SCE) \big/ (ddl_M + ddl_E)} \qquad \text{(III11)}$$

IV.1. Introduction

La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. La méthode du plan d'expériences est destinée à étudier les effets de différents facteurs en optimisant le nombre d'expériences. De plus, elle permet après analyse d'écarter les facteurs peu influents et par la suite de concentrer l'étude sur les facteurs déterminants. Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets de différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent par être révélées par les méthodes classiques.

La méthodologie des surfaces de réponses (*MSR*) constitue donc le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Les plans pour surface de réponse constituent aujourd'hui une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précise des paramètres de l'étude.

La méthode des plans d'expériences va être exposée dans ce chapitre. Nous avons été séduits par cette méthode, car elle permet d'extraire le maximum d'information avec un minimum de résultats de simulation.

Des travaux antécédents sur le traitement d'es émulsion d'huile de coupe (Tasfaloute 22B) par électrocoagulation ont été exploité par la mise au point d'une stratégie méthodologique utilisant la technique des plans d'expériences.

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la modélisation des taux d'abattements de la turbidité et de la DCO lors du traitement d'une émulsion huile/eau par électrocoagulation. Pour modéliser le taux d'abattement d'huile en fonction des paramètres opératoires, tels que : la densité de courant, le pH de l'émulsion, le temps de traitement et la nature des électrodes, nous avons choisi d'utiliser une méthode de plan d'expériences pour surface de réponse (plan D-optimal). Cette nouvelle approche permet de modéliser et d'optimiser le taux d'élimination de l'huile.

IV.2. Présentation de la méthodologie d'étude en plan d'expériences

L'objectif principal de cette étude, est d'élaborer un modèle mathématique fiable décrivant l'influence des différents paramètres sur le taux d'abattement d'électrocoagulation exprimé en turbidité et en DCO. Pour cela, nous nous sommes opté à l'application du plan D-optimal à quatre facteurs.

IV.3. Choix des facteurs

Le choix des facteurs d'étude lors de la réalisation d'un plan d'expérience s'avère l'un des points les plus importants. Ces facteurs sont choisis de telle manière qui ont à priori une influence directe sur le rendement d'élimination de l'huile. Ces facteurs sont regroupés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1: Facteurs influençant le processus de traitement de l'émulsion par électrocoagulation

Paramètre	**Notation**	**Unité**
Densité de courants	X_1	mA/cm^2
pH de la solution	X_2	-
Temps de traitement	X_3	min
Nature d'électrode	X_4	Fe, Al

Tableau IV.2 : Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influencent le traitement des émulsions par électrocoagulation

	Centre d'intérêt		Pas
Facteurs	Variables codées X_i	variable naturel x_i	Δx_i
Densité de courant	0	20	15
pH de la solution	0	8	3
Le temps de traitement	0	18	12
Type d'électrodes	0	Fe/Al	

VI.3.1. Centre d'intérêt et pas de variation

Les variables naturelles et codée du centre d'intérêt ainsi que leurs pas de variation sont rassemblés dans le **tableau IV.2**

VI.3.2 Domaine expérimental

Le domaine expérimental choisi pour modéliser le processus de traitement de l'émulsion par d'électrocoagulation est donné dans le **tableau IV.3**. Les valeurs des variables codées et naturelles, qui permettent de définir l'ensemble du domaine expérimental sont rassemblées dans le même tableau.

Tableau IV.3 : Domaine expérimental

		Niveau		
Variable codées	**X_1, X_2, X_3, X_4,**	-1	0	+1
Variable naturelles x_i	**x_1= Densité de courant (mA /cm^2)**	5	20	35
	x_2= pH	5	8	11
	x_3= Le temps de la réaction (min)	6	12	30
	x_4 **Type d'électrodes**	Fe	Fe /Al	Al

La transformation d'une variable réelle $\mathbf{x_i}$ en variable codée $\boldsymbol{X_i}$ s'obtient à partir de la relation VI.1 [44].

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \qquad \text{(IV.1)}$$

$$x_i^0 = \frac{x_{max} + x_{min}}{2} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{max} - x_{min}}{2} \qquad \text{(IV.3)}$$

Où $\mathbf{X_i}$ est la variable codée, $\mathbf{x_i}$ est la valeur réelle, le $\mathbf{x_i^0}$ est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le $\mathbf{\Delta x_i}$ est le pas de la variation de la variable réelle.

IV.3.3 Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé que l'on utilise, en général, avec le plan de D-Optimal est un modèle du second degré avec des interactions d'ordre deux [42].

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + e_i \quad \text{(IV.4)}$$

Avec :

- Y_i : La réponse ;
- b_0 terme constant du modèle ;
- X_1, X_2, X_3 et X_4, représentent les facteurs 1, 2, 3 et 4, respectivement ;
- b_1, b_2, b_3 et b_4, représentent les effets des facteurs 1, 2, 3 et 4, respectivement ;
- b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23} , b_{24} et b_{34} représentent l'interaction entre les facteurs 1 et 2, 1 et 3, 1 et 4, 2 et 3 et 2 et 4, respectivement ;
- b_{11}, b_{22} et b_{33} sont des coefficients quadratiques ;
- e_i : erreur expérimentale.

La réalisation de N expériences en différents points du domaine expérimental permet d'établir un système de N équations linéaires par rapport aux 14 inconnues que constituent les coefficients b de l'équation du modèle.

VI.3. 4 Construction de la matrice d'expériences

Il s'agit d'un plan d'expériences de types D-Optimal. Ce plan est constitué d'un total de 26 expériences conçu pour 4 facteurs variés à 5 niveaux, avec 4 répétitions au centre. Le tableau IV-4 rassemble l'ensemble de **26** essais, définissant la matrice d'expériences pour les différents facteurs envisagés.

Tableau IV.4 Matrice d'expériences en variables réelles

N° d'expérience	Densité de courant, mA/cm^2	pH	Temps de traitement	Nature d'électrode
1	35	11	6	Al
2	5	11	30	Al
3	5	5	22	Al
4	5	7	6	Al
5	5	9	6	Al
6	35	11	14	Al
7	35	11	22	Al
8	35	7	30	Al
9	35	9	30	Al
10	15	5	30	Al
11	25	5	30	Al
12	25	11	6	Fe
13	5	5	6	Fe
14	35	5	6	Fe
15	5	11	6	Fe
16	35	11	6	Fe
17	5	5	30	Fe
18	35	5	30	Fe
19	35	11	30	Fe
20	5	11	14	Fe
21	5	9	30	Fe
22	15	11	30	Fe
23	20	8	18	Al
24	20	8	18	Al
25	20	8	18	Fe
26	20	8	18	Fe

.

IV.4. Procédure expérimentale

Les essais d'électrocoagulation sont menés avec des émulsions d'huile de coupe Tasfalout 22/B de 5% massique. Les émulsions sont traitées en discontinu dans le dispositif expérimental qui est donné sur la figure IV.1. Le réacteur d'électrocoagulation se compose d'une cuve en plexiglas d'un volume total de 1 L, comportant deux électrodes en fer ou en aluminium distantes de 10 mm et, qui sont reliées à un générateur de courant continu.

Le volume de l'émulsion traité est de 400 ml. Ce volume représente pour les électrodes plongeant dans la solution une surface utile de 40 cm^2. Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai, lavage à l'acide chlorhydrique, nettoyage à l'aide d'une brosse, rinçage abondant à l'eau du robinet et dégraissage à l'acétone. La conductivité de l'échantillon a été

ajustée à la valeur désirée en ajoutant une quantité appropriée de sulfate de sodium (Na_2SO_4 0.07M).

Le pH est ajusté à la valeur souhaitable par ajout de NaOH ou H_2SO_4 de concentration 1N et les expériences ont été effectuées à la température ambiante (*20-22°C*).

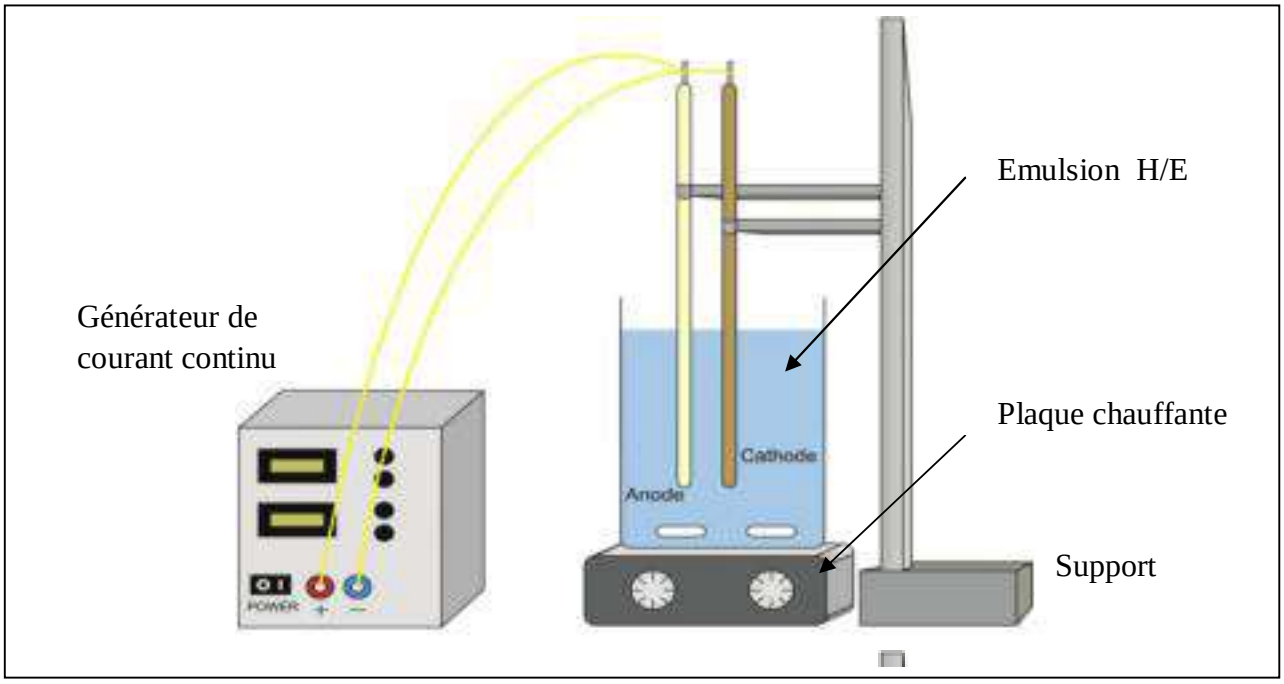


Figure IV.1 Dispositif expérimental de l'électrocoagulation

VI.4.1 Réponses étudiées

Dans cette étude nous avons choisis deux réponses qui nous intéressent, la turbidité et la DCO. Les résultats expérimentaux en turbidité et en DCO sont représentés sous forme d'abattement qui est exprimé en pourcentage (%) par les relations données ci-dessous (**Tableau IV.5).**

Tableau IV.5 : La présentation des réponses

La réponse	**Taux d'abattement en turbidité, %**	**Taux d'abattement en DCO,%**
Equation de réponse	$Y_1(\%) = \frac{Trub_i - Turb_f}{Trub_i} \times 100$	$Y_2(\%) = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i} \times 100$

IV.5. Modélisation en surface des réponses

L'ensemble des conditions opératoires, effectuées et les résultats analytiques de l'abattement de la **turbidité** et de la **DCO** sont regroupes dans le **tableau IV-6.**

Le principe de l'exploitation des résultats repose sur l'analyse de la variance de la régression, le calcul des estimations des coefficients du modèle, leur signification par rapport à l'erreur expérimentale et le calcul des résidus. Tous les calculs statistiques sont effectués à l'aide du logiciel **MODDE 6.**

Tableau IV.6: Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Ordre d'essais	Valeurs des variables codées				Réponses (observé)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	Turbidité, %	DCO, %
1	1	1	-1	Al	58,19	42,94
2	-1	1	1	Al	52,76	34,64
3	-1	-1	0,333	Al	77,12	64,14
4	-1	-0,333	-1	Al	22,85	9,6
5	-1	0,333	-1	Al	16,15	7,3
6	1	1	-0,333	Al	65,16	35,2
7	1	1	0,333	Al	74	52,5
8	1	-0,333	1	Al	98,3	89,7
9	1	0,333	1	Al	96,2	84,85
10	-0,333	-1	1	Al	91,6	78,35
11	0,333	-1	1	Al	98,45	83,4
12	0,333	1	-1	Fe	44,2	29,66
13	-1	-1	-1	Fe	24,25	14,7
14	1	-1	-1	Fe	54,75	39,3
15	-1	1	-1	Fe	12,1	5,12
16	1	1	-1	Fe	49,7	26,8
17	-1	-1	1	Fe	77,8	61,4
18	1	-1	1	Fe	92	87,2
19	1	1	1	Fe	67,8	62,97
20	-1	1	-0,333	Fe	37,8	29
21	-1	0,333	1	Fe	72,7	57,8
22	-0,333	1	1	Fe	71,6	55,7
23	0	0	0	Al	98,92	85,06
24	0	0	0	Al	99,8	83,24
25	0	0	0	Fe	96,23	80,2
26	0	0	0	Fe	95,12	79,69

IV.5.1 Analyse statistique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les *P* coefficients des modèles à partir des résultats des *N* expériences réalisées. L'application de la méthode des moindres carrés sur les résultats d'essais a permis d'obtenir les 1 coefficients de chacun des deux modèles.

L'analyse statistique a été réalisée en trois parties.

- ✓ L'analyse globale du système,
- ✓ L'étude des coefficients du modèle,
- ✓ L'analyse des résidus

Le but de cette analyse est d'identifier les facteurs et les interactions ayant une influence statistiquement significative sur les réponses observées afin d'éliminer les autres.

IV.5.2 Analyse de la variance

L'analyse de la variance nous permet de voir si les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans les tableaux IV-7 et IV-8. Pour la signification globale, la valeur de F_{α} (ν_1, $\nu 2$) expérimentale donnée dans le tableau IV-7 (F_{exp} (13,11) = 54,27) pour l'abattement de la turbidité est supérieure à celle théorique ($F_{0.05}$(13,11) = 2,76). Pour le modèle de l'abattement de la DCO, la valeur de $F_{0.05}$ (13, 11) expérimentale donnée dans le tableau IV-8 est 18,12 > à la valeur critique (2,76). La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 95 % pour les deux modèles. Pour une valeur de P inférieur à *0.01* indique que le modèle est considéré statistiquement significatif [196].

Tableau IV.7 : Analyse de variance du modèle de la turbidité.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrée	Carrés moyens	F_{obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	13	18492,7	1422,52	54,2691	**0,000**
Résidus	11	288,335	26,2122		
Totale	25	127738	5109,51		

Tableau IV.8 : Analyse de variance du modèle de la DCO

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrée	Carrés moyens	F_{Obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	13	17734,4	1364,19	18,1219	**0,000**
Résidus	11	828,063	75,2785		
Totale	25	86242,6	3449,7		

Tableau IV.9 : Qualité descriptive et prédictive des modèles

Coefficients	Abattement de la Turbidité (%)	Abattement de la DCO (%)
R^2	0,98	0,97
$R^2_{ajustes}$	0,96	0,91

Nous obtenons pour les deux réponses (abattement turbidité et DCO) une valeur très faible de $P < 0,01$ ce qui conforte l'hypothèse de l'utilisation des modèles quadratiques pour modéliser les réponses.

Les qualités descriptives et prédictives (R_2 et $R^2_{ajusté}$) ont été calculées pour ces modèles et sont donnés dans **le tableau** IV.9 :

Ces coefficients sont élèves et devraient augmenter grâce à l'analyse statistique des coefficients des modèles qui permettra d'éliminer certains facteurs non influents

IV.5.3 Analyse statistique des coefficients du modèle

L'analyse mathématique consiste essentiellement à identifier les *P* coefficients du modèle à partir des résultats des *N* expériences réalisées. L'influence des facteurs sur la réponse expérimentale (rendement de décoloration et énergie électrique consommée) sont quantifiés à l'aide des coefficients du modèle mathématique. Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé a l'aide d'un logiciel **MODDE 6**. Les 14 termes des modèles ainsi que leurs signification sont regroupés dans les tableaux IV-10 et IV-11.

Tableau IV.10 : Estimation des coefficients du modèle de la turbidité

Coefficient	Valeur	Erreur-type	P	Signification
Constants	96,338	2,91044	2,28446e-012	S
Termes linéaires				
X1	14,0198	1,41239	7,95999e-007	S
X2	-8,82736	1,57164	0,000156382	S
X3	19,8911	1,45349	2,9816e-008	S
X4(Fe)	0,091024	1,26405	0,943887	NS
X4(Al)	-0,091024	1,26405	0,943887	NS
Termes carrés				
X1*X1	-12,8018	3,05725	0,00151761	S
X2*X2	-14,2182	2,965	0,000557492	S
X3*X3	-15,9324	2,7626	0,000125176	S
Termes rectangles				
X1*X2	1,09589	1,62922	0,515056	NS
X1*X3	-6,49962	1,52552	0,0013417	S
X1*X4(Fe)	-1,80878	1,43271	0,232881	NS
X1*X4(Al)	1,80878	1,43271	0,232881	NS
X2*X3	-3,28681	1,65891	0,0731063	NS
X2*X4(Fe)	0,341133	1,75315	0,849266	NS
X2*X4(Al)	-0,341133	1,75315	0,849266	NS
X3*X4(Fe)	-0,758457	1,46789	0,615596	NS
X3*X4(Al)	0,758457	1,46789	0,615596	NS

Tableau IV.11 : Estimation des coefficients du modèle de la DCO

Coefficient	Valeur	Erreur- type	P	Signification
Constant	80,0321	4,93221	4,96971e-009	S
Termes linéaires				
X1	13,4453	2,39353	0,000156221	S
X2	-10,086	2,6634	0,00301084	S
X3	20,375	2,46317	4,74743e-006	S
X4(Fe)	1,20495	2,14213	0,585056	NS
X4(Al)	-1,20495	2,14213	0,585056	NS
Termes carrés				
X1*X1	-11,504	5,18101	0,0483299	S
X2*X2	-14,5241	5,02467	0,0146912	S
X3*X3	-13,6166	4,68168	0,0142277	S
Termes rectangles				
X1*X2	-0,522268	2,76098	0,853413	NS
X1*X3	-2,40209	2,58525	0,37275	NS
X1*X4(Fe)	-1,43641	2,42796	0,566072	NS
X1*X4(Al)	1,43641	2,42796	0,566072	NS
X2*X3	-3,58461	2,8113	0,228556	NS
X2*X4(Fe)	1,44944	2,97099	0,635225	NS
X2*X4(Al)	-1,44944	2,97099	0,635225	NS
X3*X4(Fe)	-0,0742732	2,48758	0,976712	NS
X3*X4(Al)	0,0742732	2,48758	0,976712	NS

Le tableau IV-10, regroupe les coefficients du modèle de la réponse, taux d'abattement de la turbidité (Y_1) ainsi que leurs significations. Nous constatons que :

- Pour un seuil de signification de 5 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 95 %, tous les facteurs sont significatifs sur la réponse (Y_1) à l'exception du facteur (X_4) qui est non significatif.

- La densité de courant (X_1) et le temps de traitement (X_3) ont un effet positif sur l'abattement de la turbidité alors que le pH(X_2) a un effet négatif sur la réponse (Y_1).

- Les interactions entre facteurs sont non significatives sur la réponse sauf les interactions : [X_1-X_1], [X_2-X_2], [X_3-X_3] et [X_1-X_3] qui sont significatif.

Selon le tableau IV-11 qui regroupe les coefficients du modèle de l'abattement de la DCO ainsi que leurs significations. Il apparaît que pour un seuil de signification de 5 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 95 %, tous les facteurs sont significatifs sur la réponse sauf le X_4 (type d'électrode) qui est non significatifs.

Les coefficients de détermination (R^2) de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'émulsion traitée par EC sont respectivement 0,98 – 0,96.

Ces valeurs de R^2 proche de **1** témoignent de la bonne qualité des deux modèles.

Les équations suivantes ont été retenues pour les deux modèles (abattement de turbidité et de DCO) en tenant compte du seuil de signification de 5 %.

$$Y_1 = 96,338 + 14,019X_1 - 8,827X_2 + 19,891X_3 - 12,802X_1X_1 - 14,218X_2X_2 - 15,932X_3X_3 - 6,499X_1X_3 \quad IV.5$$

$$Y_2 = 80,032 + 13,445X_1 - 10,086X_2 - 20,375X_3 - 11,504X_1X_1 - 14,524X_2X_2 - 13,616X_3X_3 \quad IV.6$$

IV.5.4. Analyse statistique des résidus.

Les valeurs expérimentales de la réponse sont comparées aux valeurs de la réponse estimées par le modèle et leur différence est appelée résidu. Ces résidus permettent de vérifier la validité du modèle. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.12 et IV.13.

Tableau. IV.12: **Résultats de la turbidité calculée par le modèle**

N° de l'essai	Y_1(%) Mesuré	Y_1(%) Prédit (%)	Y_1(%) Résidu
1	58,19	50,3396	7,85038
2	52,76	51,131	1,62897
3	77,12	72,0807	5,03927
4	22,85	25,3415	-2,4915
5	16,15	20,6326	-4,48259
6	65,16	71,6031	-6,4431
7	74	78,8178	-4,81778
8	98,3	99,7318	-1,43181
9	96,2	92,1015	4,09853
10	91,6	95,0775	-3,47746
11	98,45	100,614	-2,16357
12	44,2	46,995	-2,79504
13	24,25	21,8806	2,36941
14	54,75	57,1513	-2,40127
15	12,1	9,37665	2,72335
16	49,7	48,8918	0,808231
17	77,8	79,6963	-1,89625
18	92	88,9162	3,08383
19	67,8	67,648	0,152046
20	37,8	38,3611	-0,561131
21	72,7	75,1753	-2,47531
22	71,6	69,9467	1,65331
23	98,92	96,0147	2,9053
24	99,8	96,0147	3,7853
25	96,23	96,0057	0,224327
26	95,12	96,0057	-0,885674

Tableau .IV.13: **Résultats de la DCO calculés par le modèle.**

N° de l'essai	Y_2 Mesuré(%)	Y_2 Prédit (%)	Y_2 Résidu (%)
1	42,94	27,7283	15,2117
2	34,64	32,6355	2,00445
3	64,14	56,2816	7,85838
4	9,6	16,9091	-7,30908
5	7,3	11,8873	-4,58734
6	35,2	49,303	-14,103
7	52,5	58,9115	-6,41153
8	89,7	90,2767	-0,576698
9	84,85	79,7789	5,07109
10	78,35	80,6958	-2,34579
11	83,4	89,4211	-6,02109
12	29,66	30,936	-1,27599
13	14,7	11,352	3,348
14	39,3	41,2684	-1,96842
15	5,12	2,39764	2,72236
16	26,8	30,0563	-3,25632
17	61,4	63,8997	-2,49969
18	87,2	84,1443	3,0557
19	62,97	58,7617	4,20829
20	29	27,1563	1,84366
21	57,8	61,2105	-3,41046
22	55,7	56,8697	-1,16968
23	85,06	78,5456	6,51444
24	83,24	78,5456	4,69444
25	80,2	80,7238	-0,523796
26	79,65	80,7238	-1,07379

Les résultats obtenus pour les deux modèles (abattement de turbidité et DCO) sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Cela explique que le modèle du 2ème ordre explique bien les résultats expérimentaux.

Les différences entre les réponses expérimentales et calculées (résidus) ne dépassent pas 7 % pour l'abattement de la turbidité et 15 % pour l'abattement de la DCO, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur des résultats expérimentaux due à la manipulation. La comparaison de ces valeurs montre qu'on a une bonne estimation du modèle

IV.6. Analyse graphique du modèle

IV.6.1. Graphique d'adéquation des modèles

La modélisation a été évaluée par le coefficient de détermination (R^2) montré à partir des résultats d'analyse de variance. Le coefficient de régression (R^2) évalue quantitativement la corrélation entre les réponses expérimentales et les réponses prédites. En règle générale, un modèle de régression avec un R^2 supérieur à 0,90 est considéré comme ayant une très forte corrélation [45].

Les résultats expérimentaux et les valeurs prédites obtenues en utilisant les modèles obtenus sont donnés dans les figures IV-2 et IV-3. D'âpres ces figures, on voit que les modèles d'abattement de la turbidité et de la DCO développés sont adéquates, parce que les points de données se trouvent à proximité de la ligne diagonale.

Ces graphique montrent bien que les réponses calculées par les modèles traduisent bien la réalité et par le fait, que les conclusions déduites des analyses statistiques sont correctes. Il est également à noter que cette bonne adéquation se traduit aussi par les valeurs élevées du coefficient de régression R^2 (0,98 et 0,97) associée aux modèles d'abattement de la turbidité et de la DCO respectivement. Par conséquent, les modèles empiriques développés dans cette étude étaient raisonnablement exactes, et la méthodologie de surface de réponse (RSM) est une technique utile pour la prévision et l'optimisation du processus de traitement d'émulsions d'huile de coupe.

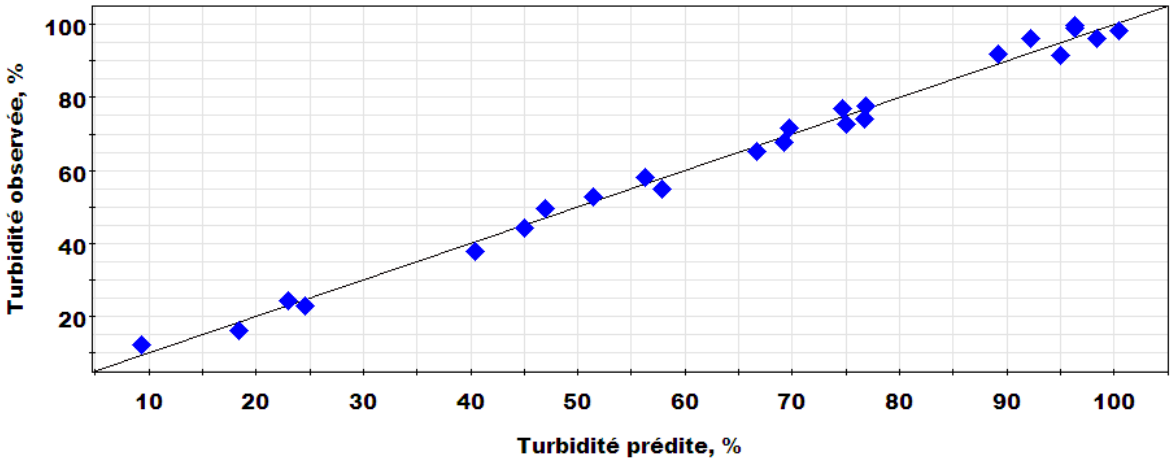


Figure IV.2. Graphe d'adéquation du modèle d'abattement de la turbidité

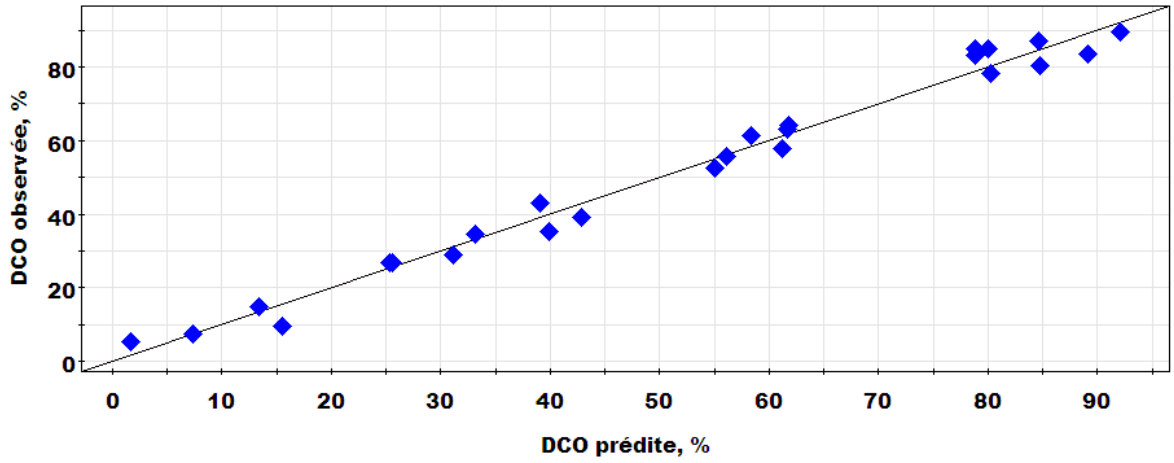


Figure IV.3. Graphe d'adéquation du modèle d'abattement de la DCO

La représentation des effets principaux et d'interactions pour les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV. 4 :

L'analyse de cette figure montre que les valeurs des effets des différents paramètres sont très proches pour les deux réponses étudiées (turbidité et DCO). Cependant, le facteur temps de traitement (X_3) est toujours le facteur prépondérant par son effet remarquable sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Ces résultats montrent aussi que les effets de la densité de courant, du pH initial et du temps de traitement sur les réponses du système sont similaires. Ainsi que, la densité du courant et le temps d'électrocoagulation présentent des effets positifs sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Tandis que, le pH de la solution a un effet négatif sur l'abattement de la turbidité et de la DCO.

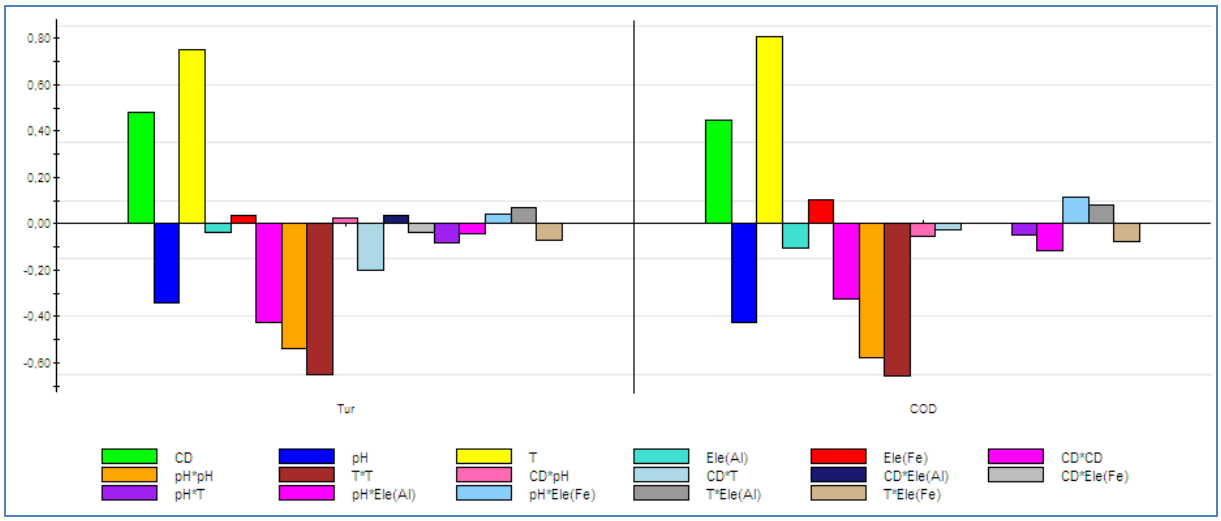


Figure IV.4 : **Effet des facteurs principaux et des interactions**

IV.6.2 Représentation graphique des courbes d'iso-réponse

De nombreux graphiques sont disponibles pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique. Dans le contexte des plans d'expériences destinent à l'étude des surfaces de réponse, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes différentes :

- Les courbes de surface de réponse matérialisent la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à tris dimensions.
- Les courbes iso-réponses, qui constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Une courbe iso-réponse représente le résultat d'une coupe de la surface de réponse par un plan horizontal.

a/ Effet de la densité de courant et le pH sur l'abattement de la turbidité et la DCO

Les figures IV.5 et IV.6 (a) et (b) regroupent les deux courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction de la densité de courant (X_1) et le pH (X_2) de l'émulsion à des valeurs de temps de traitement(X_3) fixe et pour des électrodes en fer (a) ou des électrodes en aluminium (b). On peut voir sur les courbes de cette figure, dans le domaine expérimental, un effet positif de la densité de courant sur la réponse. Au fur et à mesure, quand la densité de courant augmente, le taux d'abattement de la turbidité et de la DCO augmente. En effet, on remarque que l'effet du pH est négatif sur les réponses du système qui se traduit par une diminution des pourcentages d'abattements de la turbidité et la DCO lorsqu'on augmente le pH du milieu.

On remarque aussi, l'augmentation de la densité de courant (X_1) de 5 à 35 mA/cm^2 favorise l'abattement de la turbidité et de la DCO. Des meilleurs taux d'abattement de la turbidité (96,4-98,6 %) et de la DCO (84,4- 86,4%) sont observés pour des valeurs de densités de courant de 20 à 35 mA/cm^2 et dans un milieu de pH=6-8.

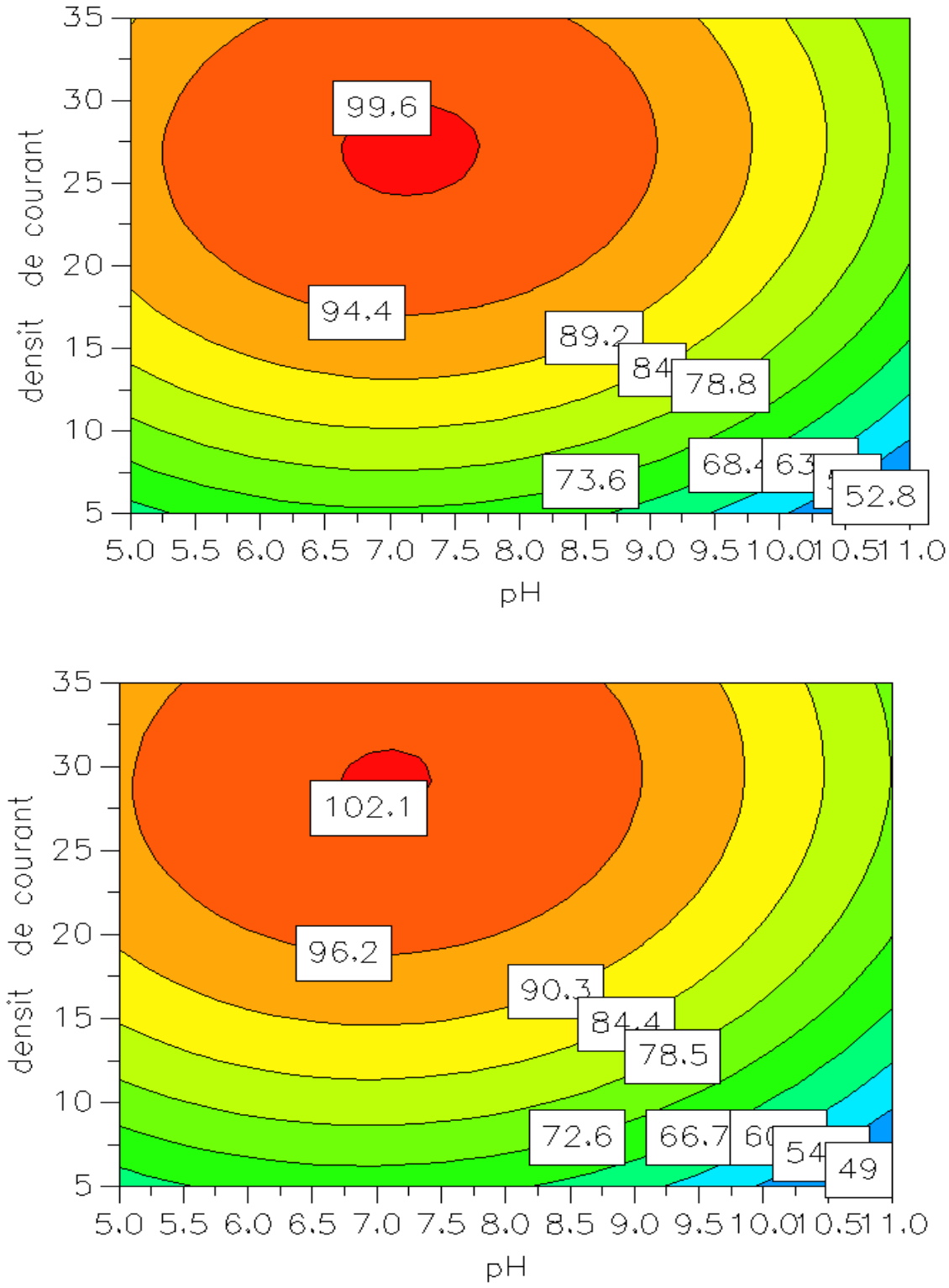


Figure IV.5 : Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la turbidité en fonction de la densité de courant et le pH de l'émulsion H/E traitée par électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium

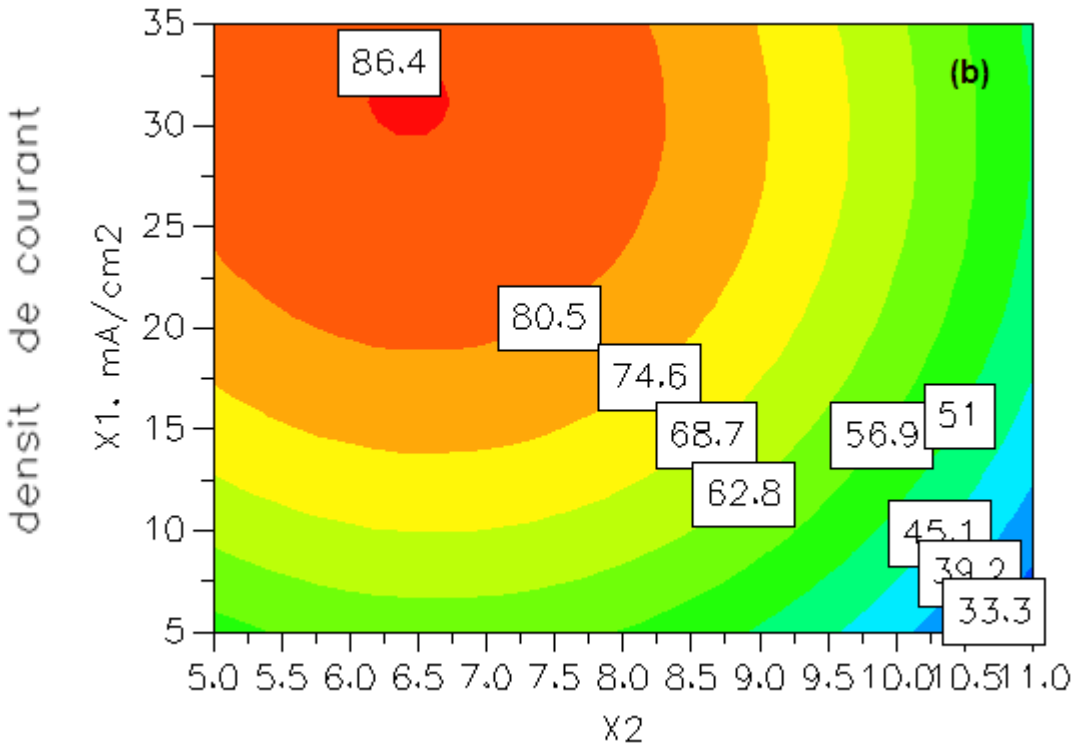


Figure IV.6: Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la DCO en fonction de la densité de courant et le pH d'une émulsion H/E traitée par électrocoagulation ; (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium

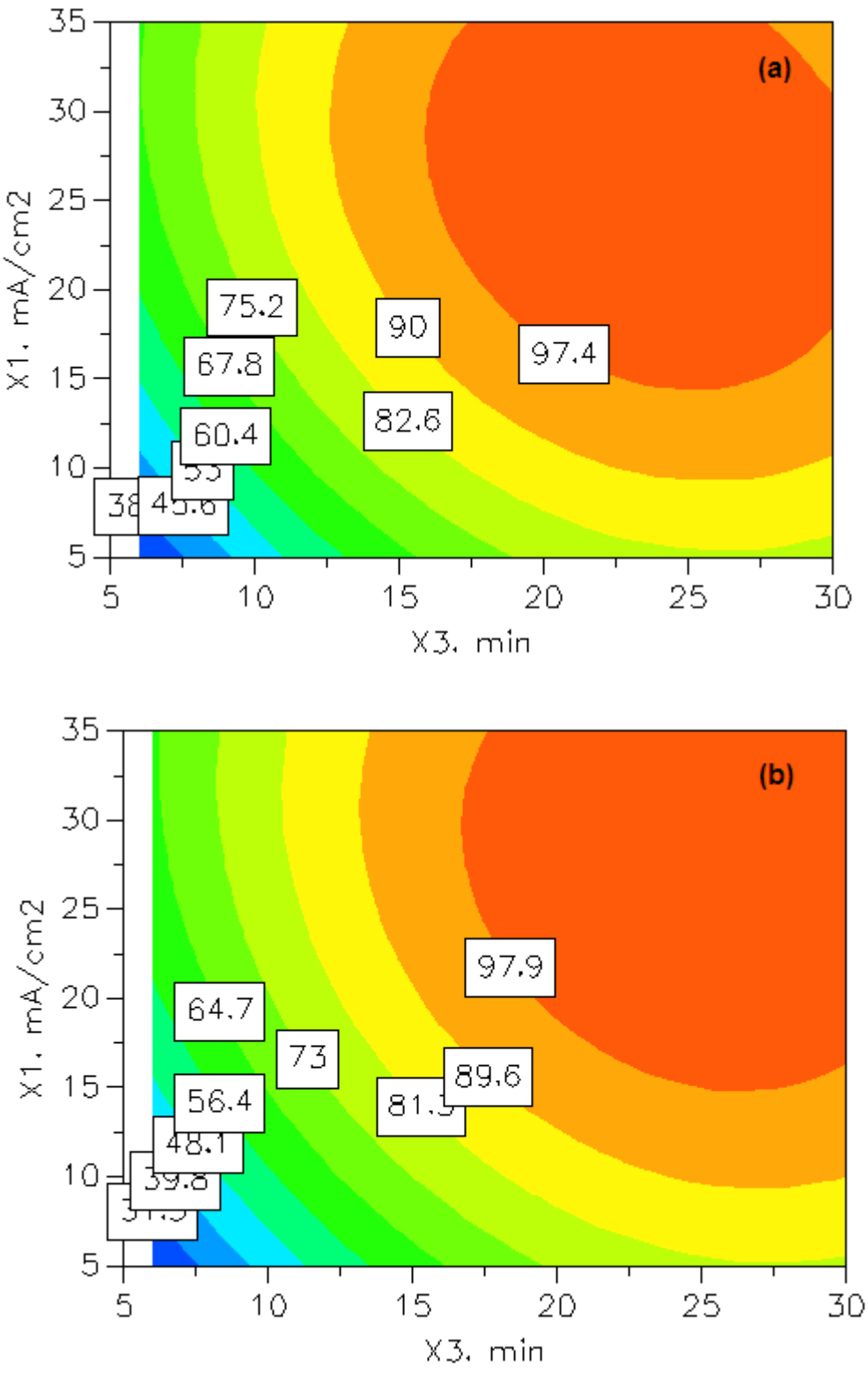


Figure IV.7 : Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la turbidité en fonction de la densité de courant et le temps de traitement d'une émulsion H/E par l'électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium

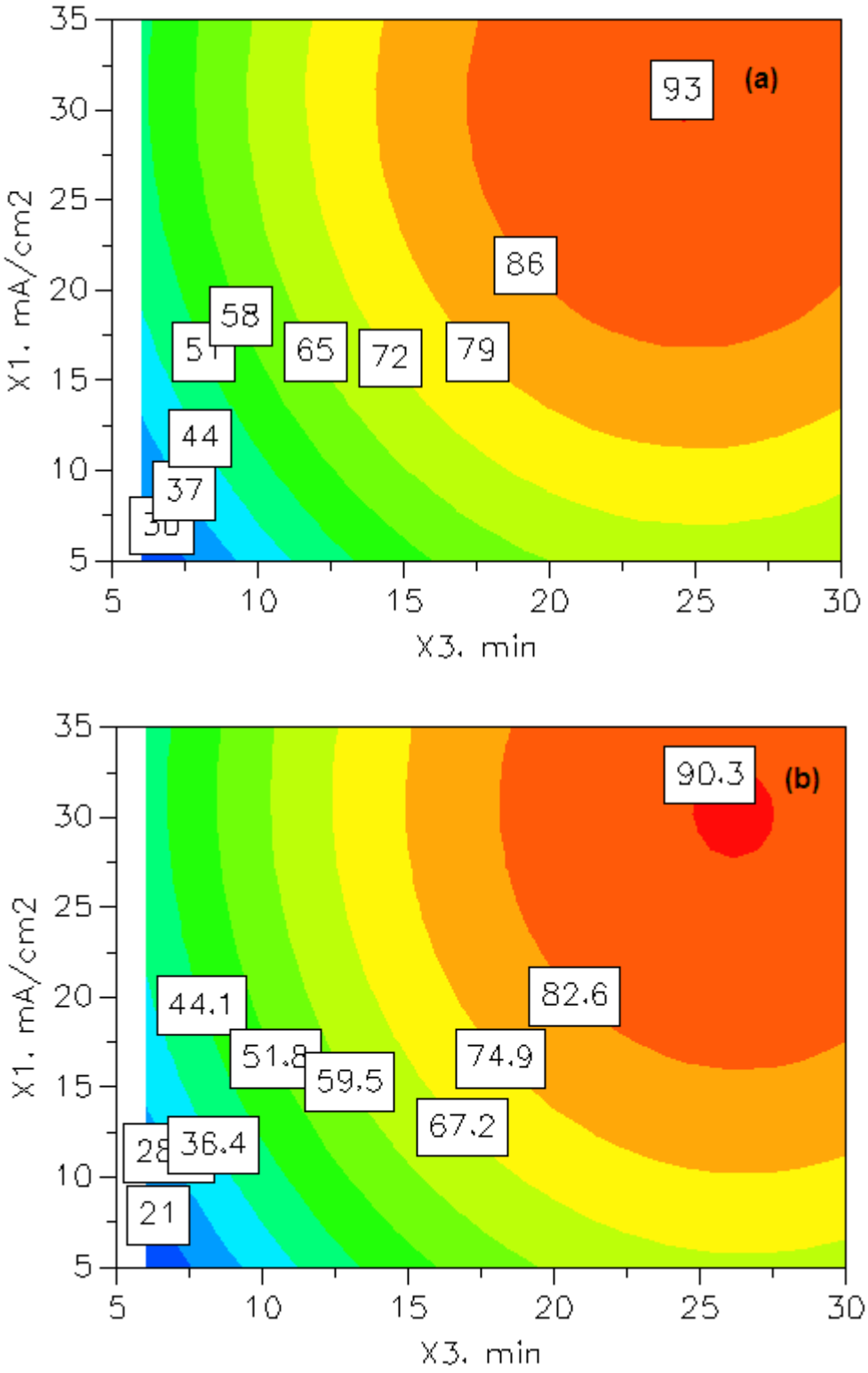


Figure IV. 8: Courbes d'iso-réponse de l'abattement de la DCO en fonction de la densité de courant et le temps de traitement d'une émulsion H/E par l'électrocoagulation. (a) électrode de fer, (b) électrode d'aluminium

b/ Effet de la densité de courant et le temps de traitement sur l'abattement de la turbidité et la DCO

Les effets de la densité de courant (X_1) et du temps de traitement (X_3) comme Une estimation du taux d'abattement de la turbidité et de DCO sont indiqués dans les figues IV.7 (a, b) et IV.8 (a, b) respectivement. On remarque à partir des ces figures que l'augmentation du temps de traitement (X_3) a un effet positif sur l'abattement de turbidité et du DCO à un temps de traitement de 5 à 30 min et l'élimination de DCO à tous les temps d'électrolyse sélectionnés de 10 à 30 min. Cependant, l'augmentation de la densité de courant (X_1) de 20 à 35 mA/cm^2 et le temps de traitement (X_3) de 15 à 30 minutes ont entraîné une augmentation du pourcentage d'abattement de turbidité de 89 à 98% et de 82 à 93% de DCO. Comme il ressort des courbes iso réponses, l'augmentation de la densité de courant et le temps de traitement entraine une nette amélioration de l'abattement de turbidité et du DCO au-delà de 25 mA/cm^2 et 20 min de traitement et cela pour les deux types d'électrodes utilisés, soit le fer ou l'aluminium.

IV.7 Conclusion

La méthode des plans d'expérience a permit de modéliser le taux d'abattement de turbidité et de DCO d'une émulsion H/E traitée par électrocoagulation en fonction des paramètres opératoires (densité de courant X_1, pH de la solution X_2, temps de traitement X_3 et le type d'électrodes X_4) selon un modèle polynomial du second degré.

Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur les deux réponses du système (turbidité et DCO) et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres.

Conclusion générale

Ce travail, a pour objectif principal d'étudier le traitement des émulsions d'huile de coupe par la technique d'électrocoagulation en mode mono-polaire. Cette technique qui est basé sur la génération in situ des agents coagulant, a été utilisée comme une alternative aux traitements classiques qui se sont avérés peu efficaces. Ce travail a permis également de dévaluer les effets des paramètres opératoires sur l'efficacité de traitement.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons appliqué une méthodologie de planification d'expériences pour une séries d'essais d'électrocoagulation avec des émulsions d'huile de coupe (Tasfaloute 22/B).

L'utilisation d'un plan d'expériences de type D-Optimal a permis de réduire le nombre d'expériences et a conduit à l'optimisation des facteurs opératoires à savoir : la densité de courant (X_1), le pH de la solution (X_2), le temps de traitement (X_3) et la nature des électrodes (X_4).

La méthode en surface de réponse a permis de modéliser l'abattement de la turbidité et de la DCO au cours du traitement par électrocoagulation en fonction des paramètres opératoires selon un modèle polynomial du second degré.

Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur l'abattement de turbidité et du DCO et d'autre part montre les interactions entre ces paramètres.

L'analyse de la variance a montré que les valeurs des coefficients de corrélation sont élevée (R^2 = 0,99 pour le modèle d'abattement de la turbidité et R^2 = 0,98 pour le modèle d'abattement de la DCO), ce qui confirme la validité du modèle quadratique développé et sa qualité prédictive.

Les courbes d'iso-réponses ont été utilisées pour localiser les valeurs optimales des paramètres étudiés. Des abattements maximaux d'abattement de turbidité et de DCO de 98,5% et 91,2%, respectivement, ont été observés dans des conditions optimales.

[1] www.bretagne.drire.gouv.fr. La pollution de l'eau d'origine industrielle – panorama 2017

[2] **A. Ayral.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

[3] **M. Tazeghouine**. L'application de l'electroflottation dans le traitement des effluents aqueux contient Ni, Cu et Ag. Mémoire de magister, Université Yahia Fares, Médéa, 2010.

[4] **F. Harrlekas**. Couplage des procèdes membranaires aux techniques chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat, Université kaddi Ayyad, Maroc, 2008.

[5] **J. Poré**, Emulsion, micro-émulsion multiples, Edition Technique des Industries des corps gras. Paris 1992.

[6] **A. Thiam** « émulsions adhésives et non adhésives : stabilité et propriétés des interfaces étudiées par la micro-fluidique » ; Thèse de Doctorat de l'Université Paris
VI. (2010)

[7] **J. ALLOUCHE**. «Développement de nouvelles méthodes pour l'élaboration d'émulsion multiples eau/huile/eau ». Mars 2003

[8] **Bancroft W.D.** The theory of emulsification. J. Phys. Chem., **1913**, 17, p. 501-519.

[9] **N. PIERAT** «Préparations d'émulsion de phase induite par agitation » université HENRI POINCARE - NANCY 1(2010)

[10] **P.Brochette**, Elaboration et étude des émulsion,Techniques de lingenieur ,J-2150 (1999)

[11**] R-Chanamai, J.Mclements**, creaming stability of Flocculated Monodisperse oil –in-Water Emulsions, J,Colloid,Surf ,scie 225 , (2000) 214-218.

[12**] J.Pore**. Les dispersions aqueuses, Suspensions, Emulsions, Mousses,Le Cuire,Paris,[1978].

[13] **L. Vandevenne**, Procédé de traitement des émulsions usées d'huile soluble, La technique de l'eau et de l'assainissement, 382, (1978) 27 – 45.

[14] H.**Bataller,S. Lamaallam , J. Lachaise, A. Graciaa. C. Dicharry,** Cutting fluid emulsions produced by dilution of a cutting fluid concentrate containing a cationic/ nonionic surfactant mixture, Journal of Materials processing Technology, 152 (2004), 215-220.

[15] **A**. **Zafour Hadj-Ziane, S. Moulay**, Microemulsion breakdown using the pervaporation technique: application to cutting oil models, Desalination, 170 (2004), 91 -97.

[16] **M. Aoudjehane, A. Chafou, A. Kellil**, Yves Aurelle, Treatment of Cutting Oil Emulsion by Electrocoagulation with Iron Electrodes, Water Qual. Res. J. Can. 2010 · Volume 45, No. 4, 499–508

[17] **Tir Mohamed ,** Utilisation des Techniques électrochimiques dans le Traitement des émulsion hydrocalorbures /Eau,Université M'hamed BOUGARRA- Boumerdés **(2008 /2009)**

[18] **L. FLESINSKI**, Etude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : Influence des asphaltenes et des acides naphténique, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2011.

[19] **A.Vik E**., Carlson D.A., Eikum A.S. & Gjessing E.T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Wat. Res.*, 18(11), 1355-1360.

[20] **O. Yahiaoui., H. Lounici., N. Abdi., N. Drouiche., N. Ghaffour., A. Pauss., N. Maneri**, treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochimical reactor processes, chen, eng. Process. (2010).

[21] **S. Rubach . & Saur I.F**. (1997). Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtr. Sep.*, 34(8), 877-882

[22] **M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu**, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, J. Hazard. Mater, (100) 163–178**(2003).**

[23] **J.G. Ibanez, M.M. Singh & Z. Szafran**, Colour removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. J. Chem. Educ., 75(8) 1040-1041, **(1998).**

[24] **DEPA** (Danish Environmental protection agency survey of azo-colorants), toxicity and fate of ozo dyes, Demmarak, **(2000).**

[25] **C. Bewer, P. Jacques, A. Kalt**, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (140)87-92 **(2001).**

[26] **A. Benosman**, Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-Bentomite, Thèse de magistère, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen **1999.**

[27] **T. Picard**, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges, **(2000).**

[28] **S. Achour, N. Guesbaya**, Coagulation–floculation par le sulfate d'aluminium de composées organiques phénoliques et de substances humiques, Lorrys Journal ,4(2005) 153-168.

[29] **N. Oubagha** « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les Adjuvants par des matériaux naturels et synthétique » thèse de magister université Mouloud Mammeri Tizi ouzou. 2011

[30] **A.Vik E**, Carlson D.A., Eikum A.S. & Gjessing E.T. (1984). Electrocoagulation of potable water. *Wat. Res.*, 18(11), 1355-1360.

[31] P**rétorius W.A**., **Johannes W**.G. & Lempert G.G. (1991). Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement. *Water Sa*, 17(2), 133-138.

[32] S. **Rubach . & Saur I.F.** (1997). Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtr. Sep.*, 34(8), 877-882

[33] **M.Mohammad**. Emamjomeh, Muttucumaru Sivakumar, An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process , Journal of Hazardous Materials B131 (2006) 118–125

[34] **A.H. Essadki**, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, Chem. Eng. Proc. In press April (2007).

[35] **J.C Donini, J.** Kan, J. Szynkarczuk, T.A. Hassan, K.L.Kar, The Operating Cost of Electrocoagulation. Can. Jou. Chem. Eng... 72, 1007 (1994).

[36] **M. Yousuf,** A. Mollah, R. Schennach, J.R Parga, L. Cocke, Electrocoagulation (EC), science and applications, J. Hazard. Mater., 84, 29-41 (2001).

[37] **GOUPY** Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).

[38] F.**BOX George** P., HUNTER William G., HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

[39] **J. Goupy**, "La méthode des plans d'expériences – Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats", Edition DUNOD, 1996. , **J. Goupy**,

[40] **J. Goupy**, Introduction aux plans d'expériences. Collection technique et ingénierie Edition DUNOD; 3ème édition (2010).

[41] **F. Schoefs**., 'Surfaces de réponse des efforts de houle dans le calcul de fiabilité des ouvrages, Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur d'université, Novembre 1994

[42] **J. Goupy**, Plans d'expériences pour surfaces de réponses ; Technique et Ingénierie, série Génie industriels, Edition DUNOD, 1999).

[43] **J.J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta**, "Plans d'expériences, Application à l'entreprise", Technip, Ed Paris, 1997.