République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département du Génie des procédés et environnement



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Electro-décoloration d'un colorant azoïque en solution aqueuse: Modélisation et optimisation par la méthode des plans d'expériences

Proposé et dirigé par :

Dr. TIR Mohamed

Etudié par :

Mlle. DJELLAKH cherifa

Mlle. LEKHAL MAHMOUD Hadjira

2013-2014

Remerciements

Je remercie LE BON DIEU tout puissant Qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie très sincèrement mon promoteur monsieur ***Tir Mohamed*** *pour son dévouement, ses conseils et ses critiques tous au long de l'élaboration de ce mémoire.*

Je remercie pareillement tous les membres du jury qui m'a fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je remercie sincèrement tous les enseignants de l'université ***Dr YAHIA FARES*** *de* ***MEDEA*** *en particulier ceux du génie des procédées qui ont participés à ma formation.*

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ais la grande joie de dédier cet humble effort :

A ma très chère mère, qui depuis toujours me donne l'espoir de réussir dans la vie

A mon très cher père qui m'encourage pertinemment, me soutient en permanence, et se dévoue pour que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A ma très chère grand-mère.

A mes frères : Ali, Ismail, Idris.

A Et mes sœurs : Fatima, Zahira, Zineb, Saliha.

A tout ma famille sans exception

A mes amis : Djamila, Naima, Nadjete.

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

A toute la promotion d'environnement 2014

A mon binôme hadjira.

Cherifa

Dédicace

Au nom d'Allah le Miséricordieux le très Miséricordieux.

J'ai l'immense honneur de dédier ce mémoire :

A mes très chers parents qui étaient présents pour moi durant toute ma vie, qu'ils trouvent ici le témoignage de mon amour profond et de ma gratitude certaine.

Que Dieu les préserve de toute peine et de tout malheur.

A ma grande mère

A mon très cher frère Ibrahim.

A mes sœurs Hafidha, Asma, Fatima, Khadija, Amel, Fouzia et Aicha.

A toute ma grande famille

A mes amis Hanane, Nawel et Fatiha…Egalement à tous ceux que je connais.

A mon binôme Cherifa.

Hadjira

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COLORANTS

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par …….5

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants……17

Tableau I.3 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients …….....21

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODES ANALYTIQUES

Tableau III.1 : Propriétés physico- chimique de l'Acide rouge18…….35

Tableau III.2 : valeurs d'absorbance =f(C) à λ_{max}=508 nm ……...39

CHAPITRE IV : RESULTAT ET DESCUSSIONS

Tableau IV-1 : liste des conditions optimales……..46

Tableau IV.2 : Facteurs influençant la décoloration par électrocoagulation……...47

Tableau IV.3 : Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influençant la décoloration par électrocoagulation…….47

Tableau IV.4 : Domaine expérimental…….48

Tableau IV.5 : Réponses étudiées……...49

Tableau IV-6 : Matrice d'expériences du plan D-optimal……...50

Tableau IV.7. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux……..51

Tableau IV-8 : Analyse de variance du modèle du rendement de décoloration……..53

Tableau IV-9 : Analyse de variance du modèle de l'énergie consommée……..53

Tableau IV-10 : Qualité descriptive et prédictive des modèles……...53

Tableau III-11 : Estimation des coefficients du modèle de rendement de décoloration……54

Tableau III-12 : Estimation des coefficients du modèle de l'énergie électrique consommée……...55

Tableau. IV.13: rendement de décoloration par électrocoagulation calculés par le modèle…….....57

Tableau.III.14 : l'énergie électrique consommée par électrocoagulation calculés par le modèle……...58

Tableau. IV.15 : Valeurs optimales des variables opératoires……67

CHAPITRE II : L'ÉLECTROCOAGULATION

Figure II.1 : principe de l'électrocoagulation…….....24
Figure II.2 : Connexion mono-polaire en série et équivalent électrique…….27
Figure II. 3 : Connexion mono-polaire en parallèle et équivalent électrique…….....28
Figure II.4 : Connexion bipolaire et équivalent électrique…….28

CHAPITRE III : PRPTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ET ANALYTIQUE

Figure III.1 : Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire……...35
Figure III.2 : spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240…….....38
Figure III.3 : Spectre d'absorption d'Acide rouge 18 dans le visible…….38
Figure III.4 : Courbe étalonnage ABS = C (mg/ml) d'Acide rouge 18……..39

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1: évolution du pH de la solution Acide rouge 18 au cours du traitement par électrocoagulation…….41
Figure IV.2 : Évolution DDP (v) de la solution acide rouge 18 au cours du traitement par.....41
Figure IV. 3 : Évolution du pH sur la concentration de la solution traitée……..42
Figure IV.4 : Évolution du pH sur le rendement de la solution traitée……43
Figure IV 5 : Évolution de la densité de courant sur la concentration de la solution traitée...44
Figure IV.6 : Évolution de la densité de courant sur le rendement de la solution traitée…...45
Figure IV.7. : Graphe d'adéquation du modèle du rendement de décoloration……..60
Figure IV.8 : Graphe d'adéquation du modèle de l'énergie électrique consommée….....60
Figure IV.9 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de l'intensité de courant et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation……61
Figure IV.10 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de la quantité de NaCl et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation…..62
Figure IV.11 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de la température et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation……..64
Figure IV.12 : Courbes d'iso-réponse d'énergie consommée de décoloration en fonction de l'intensité de courant et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation……...65

Figure IV.13 : Courbes d'iso-réponse d'énergie consommée de décoloration en fonction de la quantité de NaCl et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation…..65

Figure IV.14 : Courbes d'iso-réponse d'énergie consommée de décoloration en fonction température et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation……..66

Liste D'abréviation

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

ANOVA : analyse de la variance

DBO5 : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DDP : différentiel de potentiel

EC : électrocoagulation

$Fe(OH)_2$: Dioxyde de fer

HCl : acide chlorhydrique

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : d'hydroxyde de sodium

RD : rendement de décoloration

RSM : Méthodologie en surface de réponse

SPC : Sous produits de chloration

THM : trihalométhanes

UV : ultra violet visible

ملخص

يهدف هذا العمل إلي تطبيق عمليه التخثير الكهربائي أحاديه القطب لمعالجه صبغ ازوكى (احمر قرمزي)

لقد تم اختيار عده عوامل تجريبية لمعرفه مدى تأثيرها على مردود ازاله لون الصبغ. و لقد اجريت التجارب باستخدام منهج التصميم التجريبي على أساس النمذجة السطحية .

اضهرت النتائج المحصل عليه فعاليه طريقه التخثير الكهربائي في ازاله لون الصبغ بنسبه 94,84 % في الظروف المثالية التالية ([colorant] = 100 mg/L, I =0,8 A, pH= 6-7, [NaCl] =1,5g/L , T= 24°C, t = 20 min)

إن طريقه التصميم التجريبي سمحت بنمذجة مردود ازاله لون الصبغ و الطاقة الكهربائية المستهلكة أثناء عملية المعالجة و ذالك وفقا لنموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية , هذا الأخير يسمح بتحديد درجة تأثير كل معامل على مرد ودية المعالجة مع إمكانية دراسة تأثير هذه العوامل على بعضها البعض.

الكلمات المفتاحية : الاصبغة الازوكية ،المعالجة، التخثير الكهربائي ،التصميم التجريبي ، النمذجة

Résumé :

Dans ce travail, le procédé d'électrocoagulation en mode mono-polaire a été appliqué pour traiter un colorant azoïque, l'acide rouge 18. Plusieurs paramètres opératoires ont été choisis pour étudier leurs l'influence sur l'efficacité de traitement. La conduite des expériences a été réalisée en utilisant une méthodologie expérimentale basée sur une modélisation en surface de réponses (RSM). Sous les conditions optimales obtenues : I= 0,8 A, pH= 6-7, [NaCl] =1,5 g/L, T=24-28°C et 20 min de traitement, le procédé d'électrocoagulation permet d'atteindre des rendements de décoloration de l'ordre de 94,84%.

L'analyse de la variance (ANOVA) a montré une valeur élevée du coefficient de détermination (R^2= 0,929), ce qui montre qu'un ajustement satisfaisant est assuré par le modèle de régression de second ordre entre les données expérimentales et estimées.

Mots clés : Colorant Azoïque, Traitement, Electrocoagulation, Modélisation, Plan d'expériences.

Abstract

In this study, the electrocoagulation process in monopolar mode has been applied to treat an azo dye, acid red 18. Several process parameters were chosen to study their influence on the effectiveness of treatment. The experiments were conducted using an experimental method based on a response surface modeling (RSM). At the optimum conditions: I = 0, 8 A, pH = 6-7, [NaCl] = 1,5 g / L, T = 24-28 ° C and 20 min of treatment time, high color removal (94, 84 %) was obtained.

The analysis of variance (ANOVA) showed a high coefficient of determination (R^2 = 0,929), indicating that a satisfactory fit is ensured by the regression model of second order between the experimental and estimated data.

Key words: Azo dye, Treatment, Electrocoagulation, Design of Experiment, Modeling.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COLORANTS

I.1. Historique des colorants……...3
I.2. Définition d'un colorant……...4
I.3. Classification des colorants…….....5
I.3.1. Classification chimique…….....6
I.3.1.1. Les colorants azoïques…….....6
I.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques…….....7
I.3.1.3. Les colorants indigoïdes…….....7
I.3.1.4. Les colorants xanthène…….....7
I.3.1.5. Les phtalocyanines…….....8
I.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés……...8
I.3.1.7. Les colorants triphénylméthanes……...9
I.3.2. Classification tinctoriale……9
I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques…….....9
I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques…….....10
I.3.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles……...10
I.3.2.4. Les colorants de cuve……10
I.3.2.5. Les colorants réactifs…….....11
I.3.2.6. Les colorants directs……..11
I.3.2.7. Les colorants à mordants…….....12
I.3.2.8.Les colorants dispersés…….....12
I.4. Application des colorants…….....13
I.5. Aspect toxicologique……..13
I.5.1. Toxicité sur la santé humaine……13
I.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques……..14
I.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux…….....14
I.7. Les dangers des rejets textiles……....15
I.7.1. Les dangers évidents……....15
I.7.2. Les dangers à long terme……15
I.8. Traitements des effluents colorés……..16

I.8.1. Méthodes biologiques……17
I.8.2. Méthodes physiques……18
I.8.3. Méthodes chimiques…….....19
I.9. Conclusion……..22

CHAPITRE II : L'ELECTROCOAGULATION

II.1. Introduction……...23
II.2. Principe …….23
II.3. Mécanisme d'électrocoagulation…….....24
II.4. Types d'électrodes…….25
II.5. Réactions aux électrodes…….....25
II.6. Configuration des électrodes…….....26
II.7. Principales lois régissant l'électrocoagulation…….....29
II.7.1. Loi de Faraday…….....29
II.7.2. Rendement faradique et rendement énergétique…….....29
II.8. Application d'électrocoagulation…….....31
II.9. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation…….....31
II.9.1. Avantages…….....31
II.9.2. Inconvénients…….32
II.10. Conclusion…….....32

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODES ANALYTIQUES

III.1. Introduction…….34
III.2. Matériels et produits ……34
III.2.1. Matériel…….....34
III.2.2. Produits utilisés……34
III.3. Dispositif expérimental…….....35
III.4. Mode opératoire……...36
III.5. Méthode d'analyse……...37
III.5.1. PH mètre…….....37
III.5.2. Principe de la spectroscopie UV-visible…….....37
III.5.2.1. Détermination λ_{max} …….....38
III.5.2.2. Courbe d'étalonnage de l'appareil…….....39

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction……..40
IV.2. Etude préliminaire…….....40
IV.2.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la décoloration d'Acide rouge 18 par électrocoagulation…….....40
IV.2.1.1. Effet du pH initial de la solution…….....40
IV .2.2. Effet de la densité de courant …….. 43
IV.2.3. Conditions optimales de la décoloration d'Acide rouge 18 par Electrocoagulation.....45
IV.3. Etude des paramètres influents sur la décoloration de rouge cochenille (Acide rouge 18) par la méthode des plans d'expériences …….....46
IV.3.1. Introduction…….....46
IV.3.2. Présentation de la méthodologie d'étude en plan d'expériences……...47
IV.3.2.1.Choix des facteurs……...47
IV. 3.2.2. Centre d'intérêt et pas de variation……...48
IV.3.2.3. Domaine expérimental…….....48
IV.3.2.4. Réponses étudiées…….....49
IV.4. Construction de la matrice d'expériences ……...49
IV.5. Modélisation en surface des réponses…….51
IV.5.1. Analyse statistique des résultats d'essais…….....52
IV.5.1.1. Analyse de la variance…….....52
IV.5.1.2. Analyse statistique des coefficients du modèle……...53
IV.5.1.3. Analyse statistique des résidus…….....56
IV.5.2. Analyse graphique du modèle…….....59
IV.5.2.1. Graphique d'adéquation des modèles…….....59
IV.5.2.2. Représentation graphique des courbes d'iso-réponse……...61
IV.6. Optimisation du processus de décoloration d'acide rouge 18 EC……...67
IV.6. Conclusion……...67
Conclusion général ……...69

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est devenue l'élément essentiel de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves d'eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui conduit à la contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité.

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial. Elle est le résultat de l'utilisation massive de Polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur, elle implique une maitrise de la réduction des polluants générés par le secteur industrielle. Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, les rejets industrielles sont étroitement contrôlés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées pour résoudre ce problème de pollution, on peut citer : l'électrocoagulation (EC) comme méthode alternative a été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux contaminées en colorants.

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui repose sur la dissolution des anodes lors de l'imposition du courant électrique pour traiter les eaux usées riches en matière organique. En effet, les ions métalliques mis en solution lors du passage du courant se complexent pour former des hydroxydes, et ce sont ces composés qui jouent le rôle d'agents coagulants. Les hydroxydes réagissent avec les matières en suspension ainsi qu'avec certains composés dissous et permettent leur coagulation et la floculation de ces agglomérations de particules.

L'objectif de ce présent travail est de monter l'intérêt du procédé d'électrocoagulation dans la décoloration des colorants azoïques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la décoloration d'un colorant agro-alimentaire (acide rouge 18) en solution aqueuse. Ce colorant azoïque a été choisi à cause de son forte utilisation dans l'industrie agro-alimentaire et plus précisément en Algérie. L'optimisation des paramètres opératoires se fera sur des eaux synthétiques (eau distillée dopées au colorant) et de montrer l'influence de chacun de facteurs sur le processus

de décoloration comme : l'effet l'intensité de courant, le pH, l'effet de sels, la température du milieu et le temps de l'électrolyse.
Ce travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire sera dédiés à une étude bibliographique portant sur les colorants et effets de nuisance et sa présence dans l'eau, et les techniques de traitement des eaux colorées ;
Le deuxième chapitre sera consacré au procédé d'électrocoagulation et ces applications. Nous porterons aussi les mécanismes et les réactions impliquées dans cette technologie et les différents avantages et inconvénients de ce procédé.

Le chapitre trois consacré à la description du matériel, le mode opératoire utilisé ainsi que les méthodes d'analyses.
Le quatrième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. A l'issue de ce travail sera destiné à l'optimisation des différents paramètres opératoires.
Enfin, Nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé.

En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle).

Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [1].

I.2. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [2]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [3].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

Groupements chromophores	**Groupements auxochromes**
Azo (-N=N)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-HO)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [6].

I.3. Classification des colorants

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc.…), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. …) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc.…).

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R= rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques …) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [7-8].

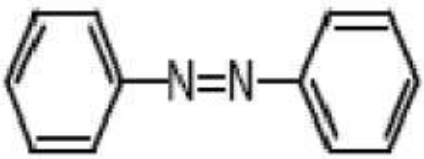
I.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [9].

I.3.1.1. Les colorants azoïques

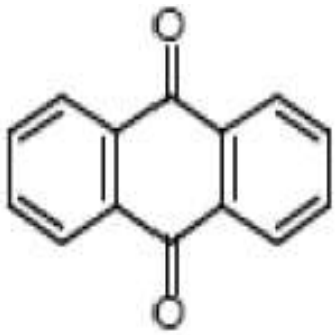
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l’azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l’application, puisqu’ils représentent plus de 50 % de la production mondiale des matières colorants.



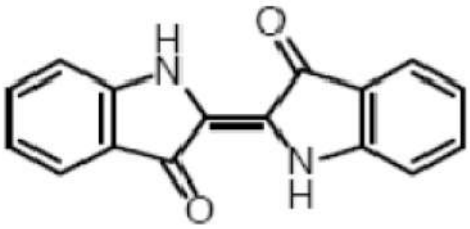
I.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



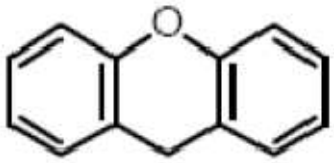
I.3.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [1]. Les colorants indigoïdes sont utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [10-11].



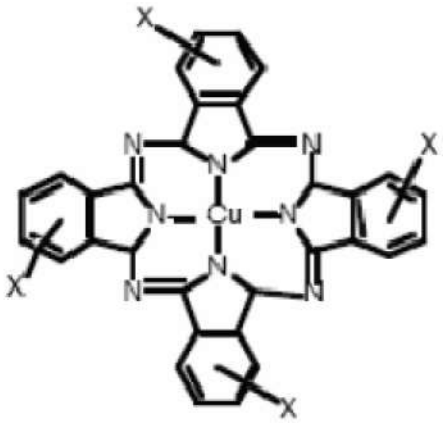
I.3.1.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [1]. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [12-13].



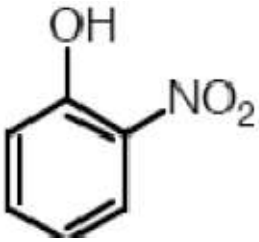
I.3.1.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



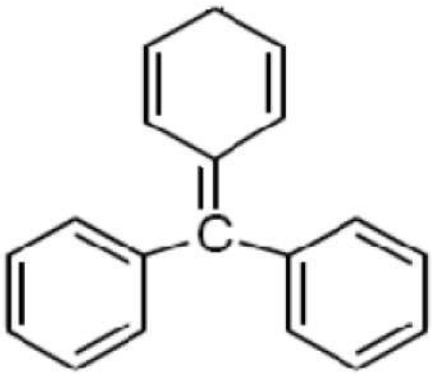
I.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.3.1.7. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [1].



I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matière colorant, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Walls ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

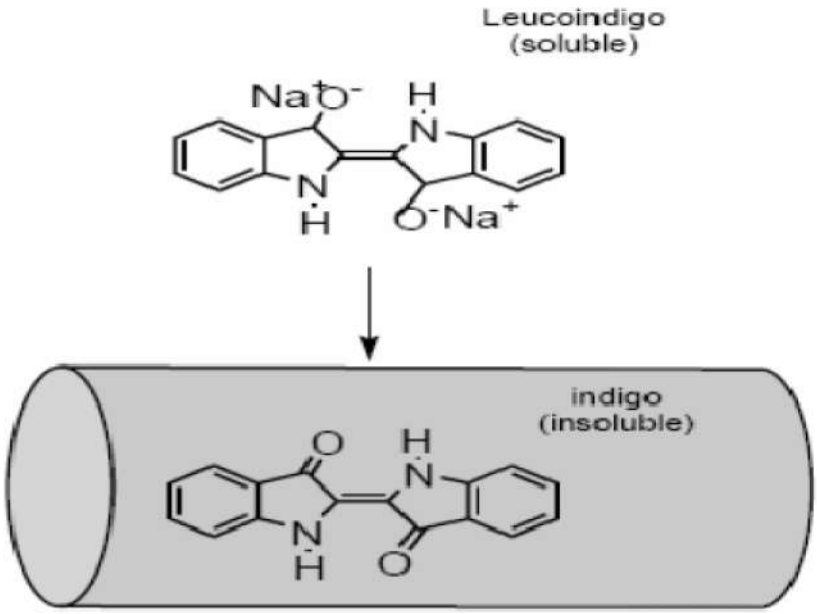
I.3.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



I.3.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

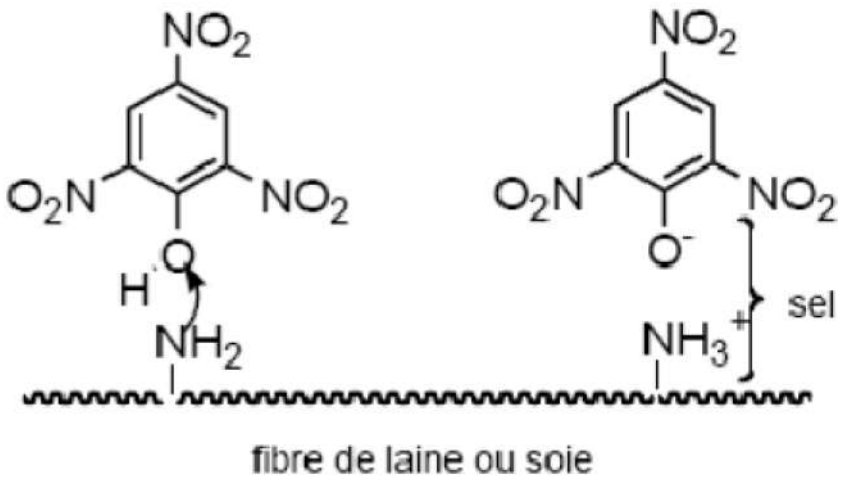


I.3.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

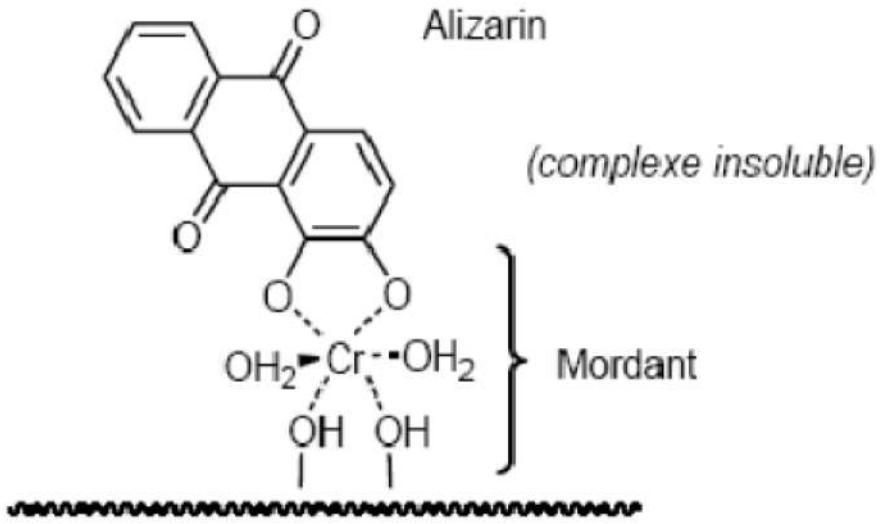
I.3.2.6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



I.3.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



I.3.2.8.Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [14].

I.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles [15]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques [2].

I.5. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [16]. En effet, des chercheurs [17] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [16].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge) [17].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [16]. En 1913, Pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production

d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [18].

D'autres recherches [19] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre des réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [20]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [17].

I.5.2.Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [21].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [22].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO_5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [23].

I.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/ L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [1].

I.7. Les dangers des rejets textiles

I.7.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.7.2. Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
  - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
  - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est

absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [14].

- **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [24]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [25], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [26].
- **Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [14] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [27,28].

I.8. Traitements des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I-2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [16].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley et kurbus et al. Se divisent en trois types [14]:

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [29].

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

I.8.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [14].

- **Traitement aérobie**

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textile [29].

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue et non à leur dégradation.

- **Traitement anaérobie**

Ce procédé utilisé sur les boues résiduaires des stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition, de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. Venceslau et al. Ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20%. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [30].

I.8.2. Méthodes physiques

- **Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [31].

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, Et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [14].

- **Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [14].

I.8.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- ✓ le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- ✓ le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- ✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. Ont proposé

de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [14].

Tableau I.1. Comparaison des technologies de dépollution des effluents agro-alimentaire en fonction des avantages et inconvénients [2]

Technologie	**Exemples**	**Avantages**	**Inconvénients**
Coagulation/ Floculation	Chaux, $FeCl_3$, polyélectrolyte.	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et cout de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Réduction chimique	Chlorure d'étains, hydrosulfite	-Décoloration efficace des azoïques	-Formation d'amines aromatiques -Dégradation incomplète
Procédés biologiques	Aérobie Anaérobie	-Approprié pour les colorants insolubles -Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques importants -Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants. Les méthodes de traitement des eaux la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Chapitre II

L’électrocoagulation

II. 1.Introduction

Le traitement électrochimique prenne de plus en plus leur place dans le traitement des eaux usées chargées en polluants organique puisqu'ils sont considérés comme ayant un bon potentiel d'assainissement et l'aspect moins polluant de l'électricité est encore plus intéressant. En fait, la technique électrochimique prenne de l'intérêt parce que les techniques biologiques sont parfois limitées pour traiter différent composés plus réfractaires ou bio-résistants.

II. 2. Principe

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui fait intervenir de nombreux phénomènes physiques et chimiques pour entrainer l'abattement des polluants disséminés dans l'effluent. Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation, floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. 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).

Les interactions ayant lieu dans un réacteur d'EC sont montrées sur la figure II. 1 [32].

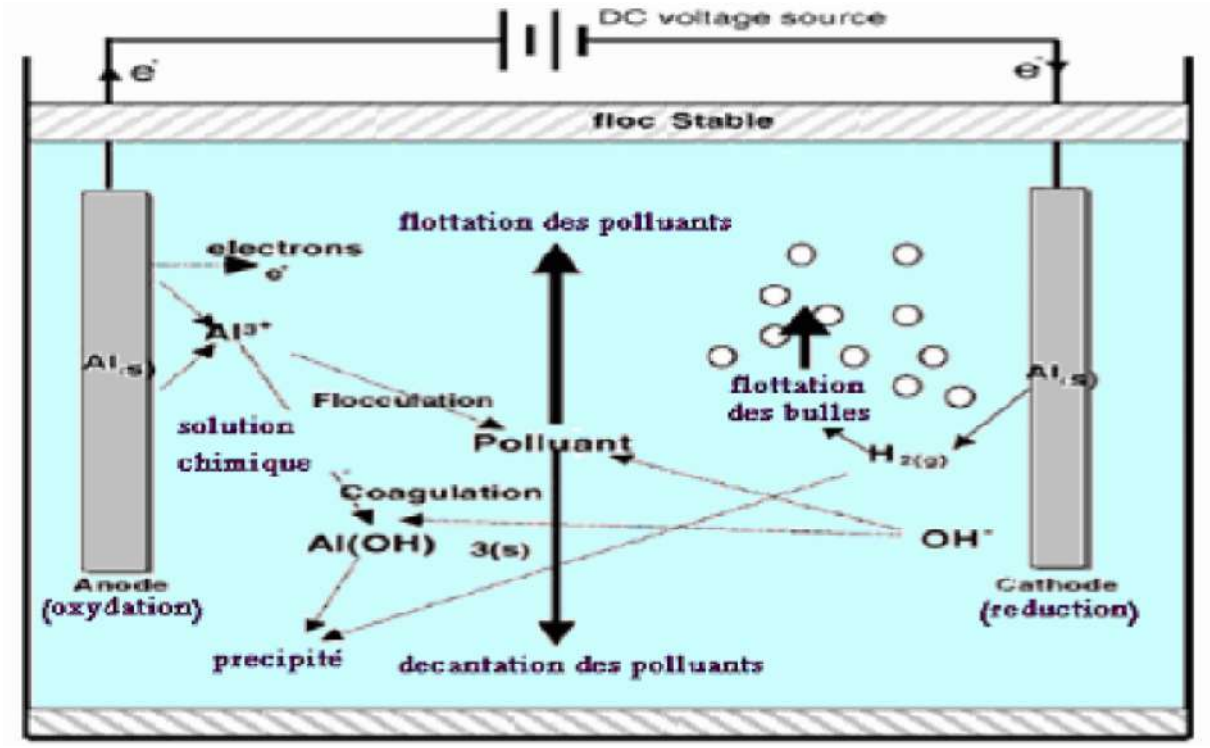


Figure II. 1. principe de l'électrocoagulation [32]

L'électrocoagulation permet de floculer la matière en suspension contenues dans une solution [33]. Elle est basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des particules et des composés polluants dissous [34].

II. 3. Mécanisme d'électrocoagulation

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

1. Formation des coagulants par oxydation électrolytique de sacrificielle.
2. Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
3. Agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et 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 ioniques présentes dans le rejet d'eau à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions les forces d'attraction de vanderwaals prédominent, causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc ; le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdes restant dans le milieu aqueux.

Les mécanismes physico-chimiques impliqués s'avèrent être d'une grande complexité. La synergie entre les mécanismes de l'électrochimie et de la coagulation dépend des cations métalliques produits in situ, des hydroxydes de métal qui en sont issus, des espèces ioniques présentes dans le milieu aqueux et des microbulles de gaz électrolytiques produites [32].

II.4. Types d'électrodes

Deus types d'électrodes peuvent être utilisés dans le traitement des eaux par électrocoagulation :

Des électrodes de fer et des électrodes d'aluminium. Dans les deux cas, les matériaux utilisés peuvent être de qualité secondaire, ce qui diminue les couts d'achat d'équipement.ces matériaux sont choisis parce qu'ils permettent la production importante d'hydroxydes lors de l'imposition du courant, ce qui favorise la coagulation [35].

II.5. Réactions aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en Fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Il est nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes [36]:

A l'anode :

On a l'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction

$$\mathbf{M \rightarrow M^{n+} + ne^-} \qquad \text{(II- 1)}$$

L'aluminium se dissout suivant la réaction :

$$\mathbf{AL \rightarrow AL^{3+} + 3e^-} \qquad \text{(II- 2)}$$

Du fait du potentiel standard très négatif du couple AL/AL^{3+}, l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions tels que les chlorures.

$$\mathbf{2AL + 3H_2O \rightarrow 2AL^{3+} + 3H_2} \quad \text{(II-3)}$$

La dissolution du fer se fait à travers la réaction suivante :

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

Les ions ferreux précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissout dans l'eau [34].

$$\mathbf{2Fe^{+2} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-} \quad \text{(II-5)}$$

A la cathode :

On a réduction et va passer de l'état ionique à l'état solide [35].

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

Réduction de l'eau selon la réaction suivante :

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

Electrolyse de l'eau selon la forme suivante [37] :

$$\mathbf{2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2} \quad \text{(II-8)}$$

II. 6. Configuration des électrodes

Les électrodes utilisées dans le traitement par électrocoagulation peuvent être de formes variées, tout dépendant de l'effluent à traiter et des déjà en place. Il est possible de rencontrer des électrodes cylindriques, des lits fluidisés, des électrodes de métal déployé et des électrodes plans [35]. Plusieurs électrodes dites « sacrificielles » sont placées, entre la cathode et l'anode afin d'offrir une plus grande surface réactive, ces électrodes peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes.de plus, l'emploi d'électrodes sacrificielles diminue le potentiel de dissolution de l'anode en plus de limiter les réactions indésirables de réduction ou de déposition de substances élémentaires à la cathode [32].

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

- La connexion monopolaire en série montre que l'utilisation de n électrodes présente n/2 résistances (chacune définie par l'ensemble anode, électrolyte et cathode) en série. Si le générateur fournit une tension U et une intensité I, chaque résistance est traversée par un courant I et soumise à une tension U/2n [34].

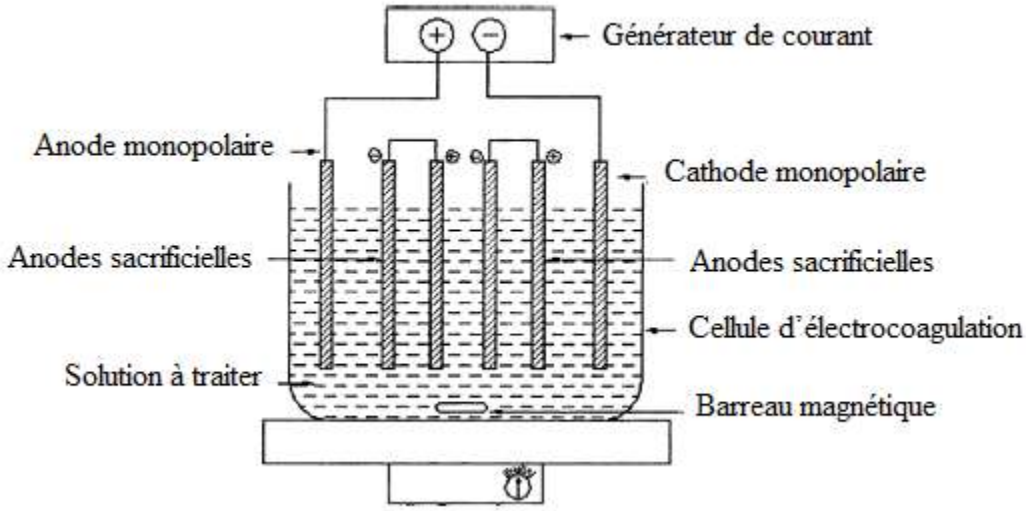


Figure II. 2 : Connexion mono-polaire en série et équivalent électrique [38].

- Pour le mode de connexion monopolaire parallèle, on a n électrode qui donnent n-1 résistances montées en parallèles. Dans le cas ou le générateur fournit une tension U et une intensité I, les cellules sont soumises à la même tension U. l'intensité qui passe à travers chaque résistance vaut I/n-1[34].

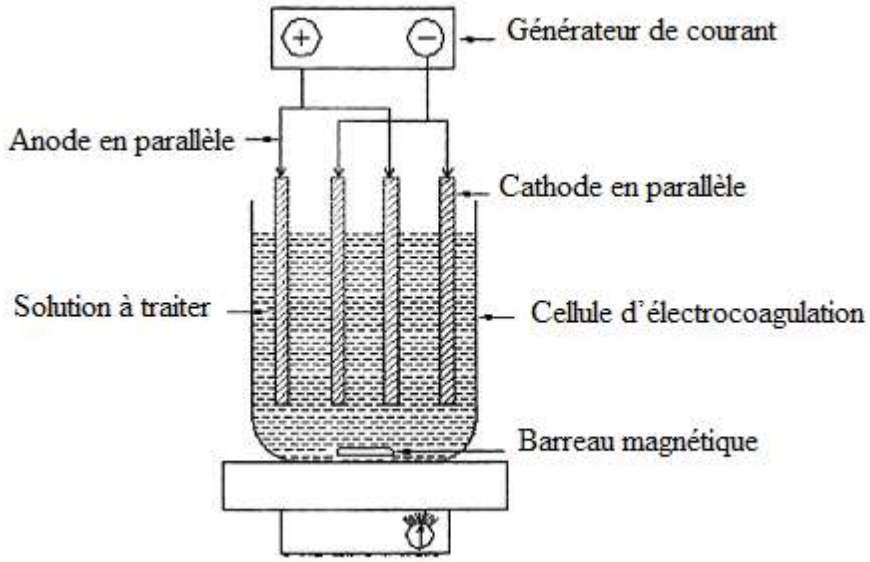


Figure II. 3 : Connexion mono-polaire en parallèle et équivalent électrique [38].

- La connexion bipolaire en série présente des caractéristiques qui se rapprochent de la précédente connexion. Le même courant I passe à travers les résistances qui sont soumises U/n-1. On remarque toutefois une différence dans le nombre de résistances. Pour n électrodes, il ya (n-1) résistances [34].

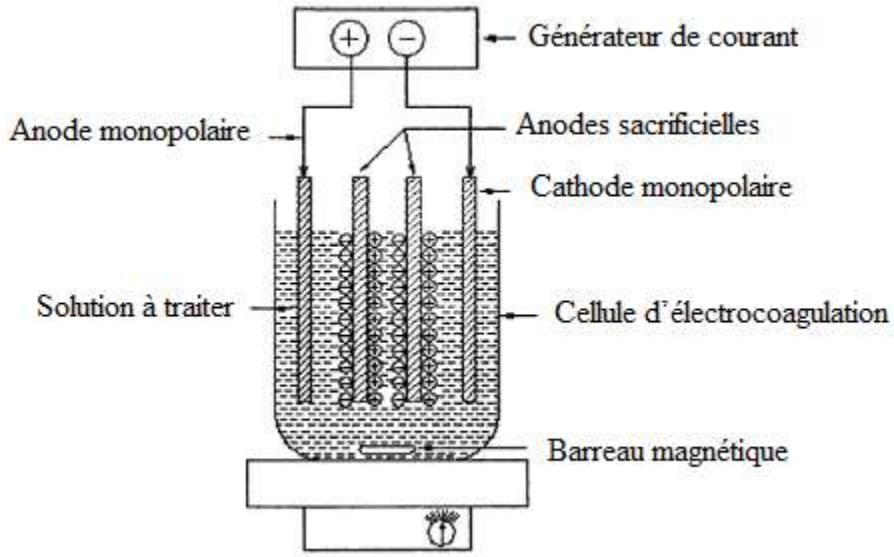


Figure II.4 : Connexion bipolaire et équivalent électrique [38].

II .7. Principales lois régissant l'électrocoagulation

II. 7. 1. Loi de Faraday

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

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

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

$$m_{th} = \frac{I.t.M}{n.F} \qquad \text{(II-9)}$$

Avec :

m_{th} : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

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

F : constante de Faraday (96487 C. mol^{-1})

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

II. 7. 2 .rendement faradique et rendement énergétique

A partir de la loi de faraday, il est possible donc d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique :

$$R_{anode} = \frac{masse\ expérimentale\ dissoute\ (g)}{masse\ théoriquement\ par\ la\ loi\ de\ faraday\ (g)} .100 \qquad \text{(II-10)}$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de faraday, de même le rendement cathodique peut exprimé par :

$$R_{cathode} = \frac{masse\ expérimentale\ dissoute\ (g)}{masse\ théoriquement\ par\ la\ loi\ de\ faraday\ (g)} .100 \quad \text{(II-11)}$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de (p-1) anode et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$M = \frac{I.t}{n.F} M\ (p-1) \quad \text{(II-12)}$$

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à 1.ce rendement R_F s'exprime simplement comme :

$$R_F = \frac{\text{quantité d'électricité nécessaire pour produire np moles de produit p}}{\text{quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$= \frac{I\text{téorique}.t}{I\ \text{consommée}.t} \quad \text{(II-13)}$$

Le rendement peut également s'exprimer en termes d'énergie comme suit :

$$R_F = \frac{\text{énergie minimale nécessaire pour np moles de prduit np moles de produit p}}{\text{énergie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$= \frac{I\ \text{théorique}.\ Eeq}{I\ \text{consommée}.\ Eapp} \quad \text{(II-14)}$$

Eeq : potentiel d'équilibre (Eeq = E_0 (anode) – E_0 (cathode))

E_0 : potentiels d'abandon des électrodes (i=0).

Eapp : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport Eeq/ Eapp représentant le rendement des tensions R_T, on peut aussi écrire le rendement énergétique comme $R_E = R_F.R_T$ Pour un rendement Faradique donné, le rendement énergétique dépendra exclusivement de la chute de potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique [32].

II.8. Application d'électrocoagulation

- L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates et des phosphates retrouvés dans les eaux de surface et le sol.
- Le traitement de l'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique, caractérise par une teneur élevée en suspension, une DCO supérieure à 500 mg. l^{-1}, une concentration en cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium
- Le procédé d'EC a été utilisé pour le traitement des solutions colorées par différents substances telles que le bleu de méthylène et la jaune éosine.
- L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement de margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsables de la couleur sombre, de la phytotoxicité…etc., ont polymérisés [28].

II. 9. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

Selon certains auteurs le procédé d'EC présente aussi bien des avantages que des inconvénients comparativement aux procédés physico-chimiques.

II.9.1. Avantages

1. L'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuelle.
2. Le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au gout, claire, sans couleur et inodore.
3. L'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'ya aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalise en aval.
4. Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permettre de réduire le temps et les couts de traitement de ces boues.
5. L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés

chimiques qui nécessite des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.

6. Les bulles d'air produites peuvent entrainer les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.
7. La technique d'EC peu être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.
8. L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuse pollution et composés dissous tel que la DCO, MES les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
9. L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [32].
10. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
11. La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation et améliorée .ce perfectionnement est du à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu [39].

II.9.2.Inconvénients

1. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
2. Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
3. La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.
4. L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions [32].

II. 10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur le processus d'électrocoagulation. Nous avons rappelé le principe de l'électrocoagulation, le mécanisme de

l’électrocoagulation, configuration des électrodes, les principales lois, quelque application dans cette domaine et les différents avantages et inconvénients. C’est pourquoi, nous avons développé, dans cette mémoire, ces points qui n’ont pas été traités ou insuffisamment traités dans la littérature et qui permettent de faire avancer les connaissances scientifiques sur le procédé d’électrocoagulation tout en envisageant des problématiques concrètes d’élimination de pollutions industrielles.

Chapitre III

Protocole Expérimental et Méthodes Analytiques

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que la méthode expérimentale et analytique, pour éliminer un colorant azoïque d'une solution aqueuse.

L'objectif de ce travail est de traiter une solution synthétique de ce colorant (colorant azoïque) au laboratoire par électrocoagulation en mode mono-polaire. Cette technique simple et efficace qui réduit la pollution et le volume de boues (flocs) formés à un niveau acceptable par les normes pour une meilleure utilisation.

III.2. Matériels et produits

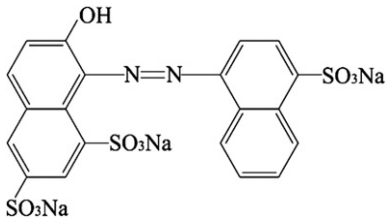
III.2.1. Matériel

1- Générateur de courant continu (PEAK TECH SWICHING MODE POWER SUPPLY)
2- pH mètre (HANNA instruments).
3- multimètre (PEAK TECH Digital millimeter)
4- Agitateur magnétique, plaque chauffante.
5- Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMDZU).
6- Des électrodes en fer de dimensions (6x3, 7cm).
7- Des fils électriques de connexion.
8- Verreries diverse (fioles jaugé, pipette, bécher, éprouvette …..).
9- Balance.

III.2.2. Produits utilisés

1- Chlorure de sodium (NaCl).
2- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,5M).
3- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 0,5M).
4- Colorant : le colorant utilisé dans ce travail est l'Acid red 18 (Colorant azoïque). Propriétés physico-chimiques de ce colorant il est présenté dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Propriétés physico- chimique de l'Acid red A18.

Synonymes	Rouge Cochenille, POUNCEAU 4R, Acid red 18
Formule moléculaire	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
Masse molaire	604,5 g/mol
Structure chimique	
Apparence	Poudre rouge foncé

III.3. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour le procédé d'électrocoagulation est un réacteur cylindrique en pyrex de 600 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. Ce réacteur comprend deux électrodes en fer, placées au bas de la cellule et qui sont branchées à un générateur de courant électrique continu. Les électrodes utilisées sont des plaques rectangulaires en fer d'une dimension de 6 cm de longueur, 3,7 cm de largeur et 0,2 cm d'épaisseur. Ce la correspond à une surface d'électrode de travaille de 22,2 cm^2. Les électrodes ont été préalablement traitées avec un papier corrosif au niveau de leur surface, pour éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer (le dispositif montrée en figure III.1).



Figure III.1. Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire

1- Générateur de courant continu, 2- fils électrique, 3- électrodes en fer, 4- Agitateur magnétique plaque chauffante, 5- multimètre, 6- pH mètre.

III.4. Mode opératoire

Le réacteur d'électrocoagulation est rempli avec 600 ml d'une solution de rouge de cochenille (acid red 18) à traiter et ceci dans les conditions opératoire choisies, la conductivité de la solution est ajustée avec l'ajout de chlorure de sodium (NaCl). Les différentes valeurs du pH sont mesurées avec un pH-mètre de type HANNA instruments ; elles sont obtenues par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH 0,5M ou de HCl 0,5M.

Par suite ont fait varier les paramètres suivants : la conductivité, la densité de courant et le pH de la solution.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 300 $tr.min^{-1}$. Les échantillons ont été prélevés manuellement par des pipettes pasteur à des intervalles de temps régulier.

III.5. Méthode d'analyse

III.5.1. PH mètre

Les mesures du pH des différentes solutions du colorant, ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type (HANNA instrument). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 3 et 11.

III.5.2. Principe de la spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [40]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

Les différents échantillons de rouge cochenille (Acide rouge 18) prélevés au cours du traitement par électrocoagulation ont été analysés par un spectrophotomètre (UV-MINI 1240/SHIMDZU) à une longueur d'onde égale à 508 nm, correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer Lambert. Cette loi permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration.

$$A_{(\lambda)} = Log\frac{I}{I_0} = \varepsilon_{(\lambda)}\, C\, L \qquad \text{(III-1)}$$

Avec :

$A_{(\lambda)}$: Absorbance.

$\varepsilon_{(\lambda)}$: Coefficient d'extinction molaire [$mol^{-1}.L.cm^{-1}$].

L : épaisseur de la cellule optique [cm].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

C : Concentration de la solution (mg/l).

Le spectrophotomètre utilisé est présentée en figure III.2.



Figure III.2. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

III.5.2.1. Détermination λ_{max}

La mesure de l'absorbance maximale, λ_{max} a été faite avec solution de mère de concertation 50 mg/l. En effectuant un balayage de 200 nm jusqu'à 800nm en trouve λ_{max}= 508 nm (figure III-3) Sur la base de ce résultat, on établi la courbe d'étalonnage de l'appareil avec le colorant utilisée afin de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droit).

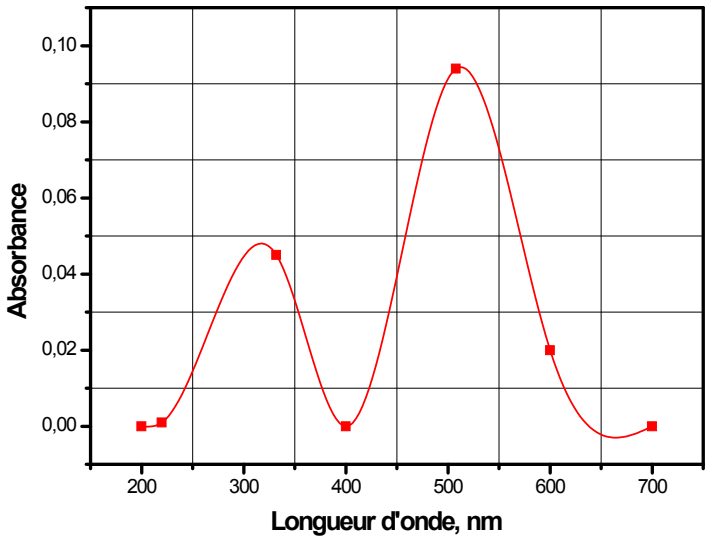


Figure III.3 : Spectre d'absorption d'acide rouge 18 dans le visible

III.5.2.2. Courbe d'étalonnage de l'appareil

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants variait entre 2 et 50 mg/l. A titre d'exemples, des valeurs absorbance = f (Concentrations) est présentée sur tableaux III-2 et sur la figure III-4

Tableau III.2 : valeurs d'absorbance = f(C) à λ_{max}=508 nm

C (mg/l)	2	5	10	15	20	25	30	35	50
ABS	0,004	0,012	0,016	0,029	0,042	0,052	0,064	0,077	0,114

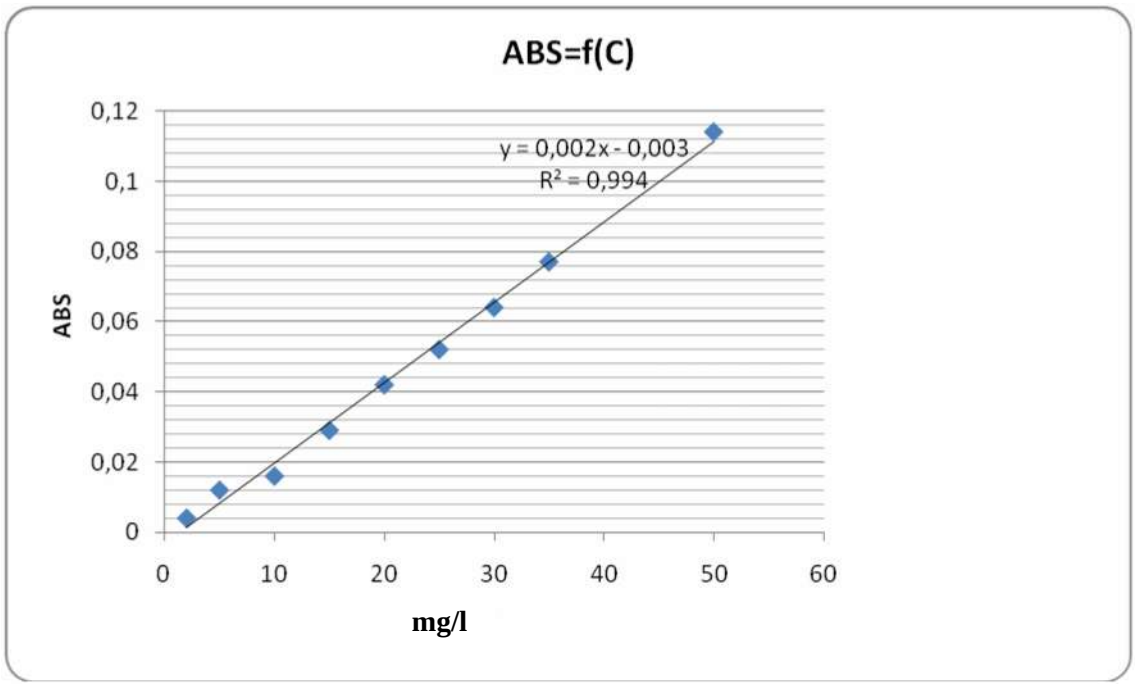


Figure III.4. Courbe étalonnage de l'absorbance de rouge cochenille (Acide rouge 18)

Le pourcentage de décoloration des solutions à traiter est calculé par l'équation suivante :

$$RD(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \text{(III. 2)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C: Concentration final en mg/l.

RD : le rendement de décoloration en (%)

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'évaluation des performances et l'optimisation du procédé d'électrocoagulation pour la décoloration d'une solution synthétique d'acide rouge 18. Pour aboutir à cet objectif, on a utilisé un plan d'expériences pour réduire le nombre d'essais et optimiser les conditions opératoires conduisant à un rendement de décoloration maximal. L'effet des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de l'opération sera évalué.

Tout d'abord, une étude préliminaire sur l'électrocoagulation d'une solution aqueuse d'acide rouge 15 sera effectuée. Elle permettra d'étudier les effets des paramètres opératoires sur les réponses du système et aussi pour trouver un compromis optimal entre les objectifs de l'´etude.

La méthodologie des plans d'expériences basé sur la méthode de surface de réponses sera employée afin d'optimiser les facteurs opératoires et d'améliorer l'efficacité du traitement à l'issue de l'étude menée avec le plan D-optimal.

IV.2. Etude préliminaire

IV.2.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la décoloration d'Acide rouge 18 par electrocoagulation

IV.2.1.1. Effet du pH initial de la solution

Plusieurs études ont mentionné que le pH initial est un paramètre déterminant dans la performance du procédé d'électrocoagulation [41]. Afin d'étudier l'effet du pH initial sur le rendement de décoloration de l'acide rouge 18, ce dernier est ajusté entre 3 et 11 avec des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique (NaOH 0,5N ; HCL 0,5N).

Nous avons suivi l'évolution de pH et la tension appliquée (DDP) entre les bornes de la cellule d'électrocoagulation dans le traitement d'une solution d'Acide rouge 18 (50 mg/L). Cette évolution du pH et de la tension en fonction du temps de décoloration est présentée sur la figure VI.1.

Selon la figure IV1, on remarque que le pH augmente rapidement de 6,56 à 8,43 pendant les dix premiers minutes de l'opération de traitement puis continue à augmenter progressivement jusqu'à une valeur de l'ordre de9 9,29 après 40 minutes de traitement. L'augmentation du pH pendant l'opération de traitement est du à la formation des ions (OH^-) par la réduction d'eau au niveau de la cathode selon la réaction suivante :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad \text{(IV-1)}$$

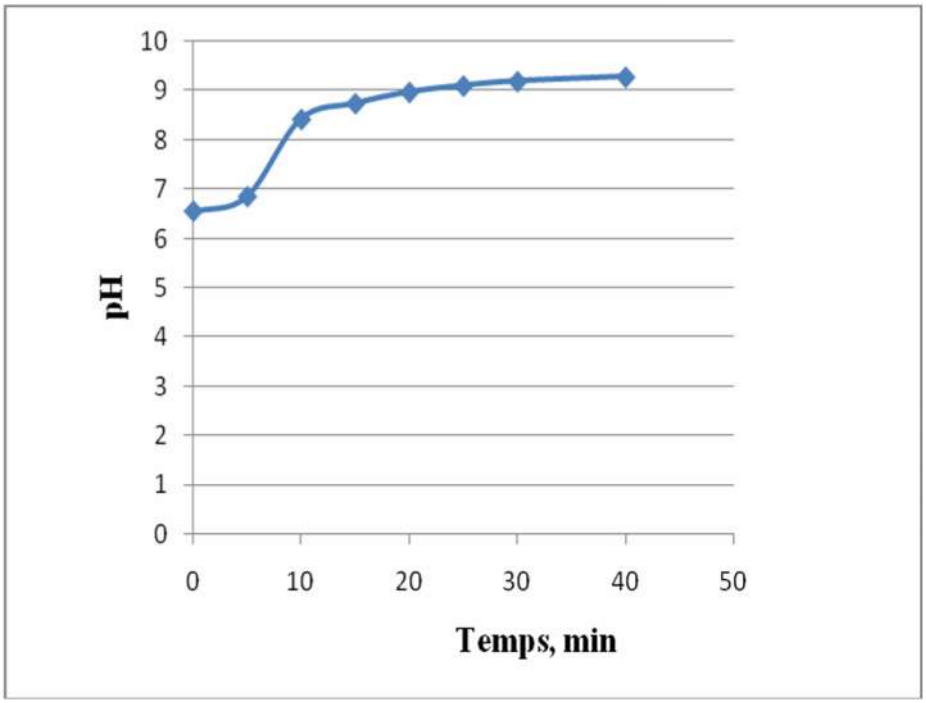


Figure IV.1: Evolution du pH de la solution Acide rouge 18 au cours du traitement par électrocoagulation, C = 50 mg /l, I = 0,4 A, V = 600 ml, C_{NaCl} = 2g/l.

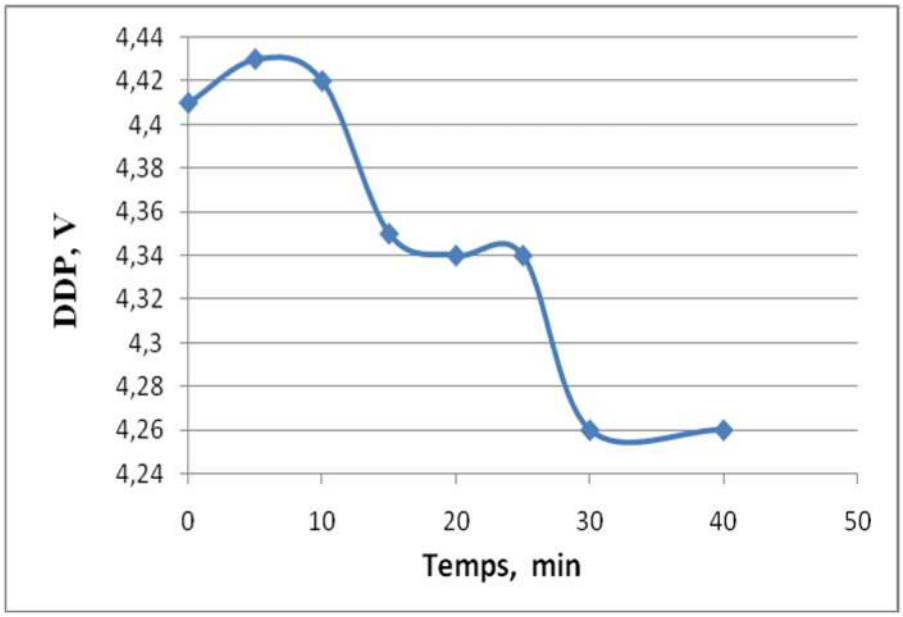


Figure IV.2 : Evolution de la DDP au cours du traitement de la solution d'acide rouge 18 par électrocoagulation, C = 50 mg /l, I = 0,4 A, V = 600 ml, C_{NaCl} = 2g/l.

À la lecture de la figure IV-2, nous observons que la tension électrique diminue progressivement au cours de l'opération d'électrocoagulation. Cette légère variation de la tension électrique de 4,41 Volts au début de l'opération de traitement à 4,26 Volts après 40 minutes de traitement, est due changement de la résistance de la solution traitée.

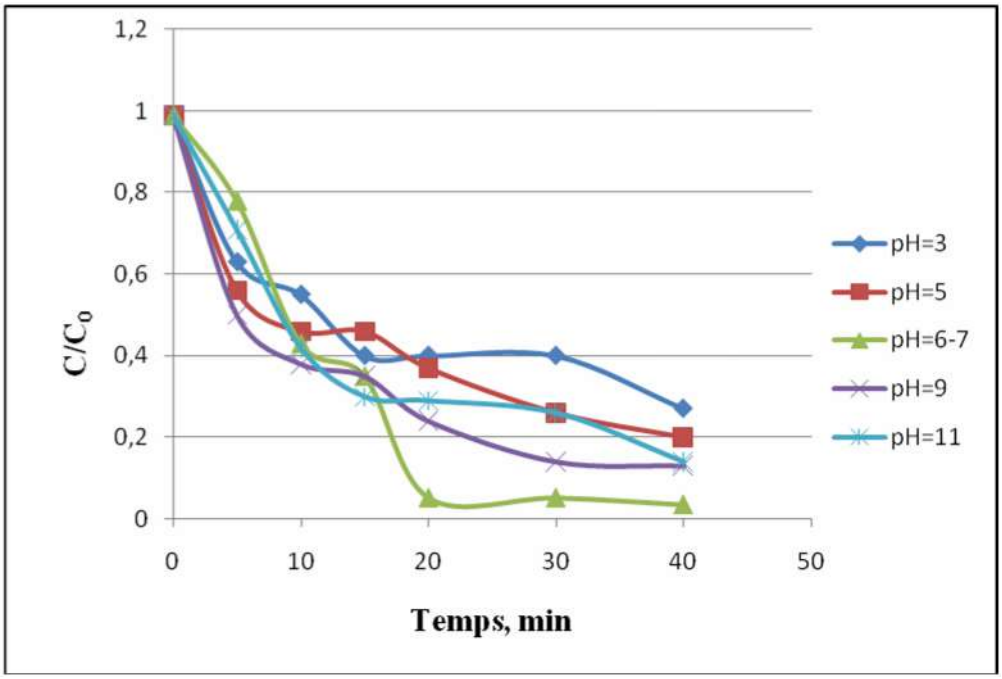


Figure IV. 3 : Effet du pH sur la concentration de la solution traitée

C = 50 mg/l, I = 0, 4 A, C_{NaCl} = 2 g/l.

L'influence du pH sur la concentration de la solution traitée d'acide rouge 18 est illustrée sur la figure (IV.3) pour une intensité de courant, une durée de traitement et une concentration de NaCl fixées.

La figure IV.3, montrent que la concentration de la solution traitée, Acide rouge 18 varie avec pH du milieu. Toutefois, une meilleure diminution de la concentration est obtenue pour un pH = 6-7 où la concentration de la solution devient 2,63 mg/l à partir d'une solution de concentration initiale de 50 mg/l au bout de 20 min de traitement. Ce pH est considéré le pH optimal choisi.

L'effet du pH sur le rendement de décoloration de la solution traitée est illustré par la figure IV.4. On remarque que le meilleur rendement de décoloration de la solution d'acide rouge 18 est observé pour un pH proche de la neutralité, ou le rendement est de 96.5%.

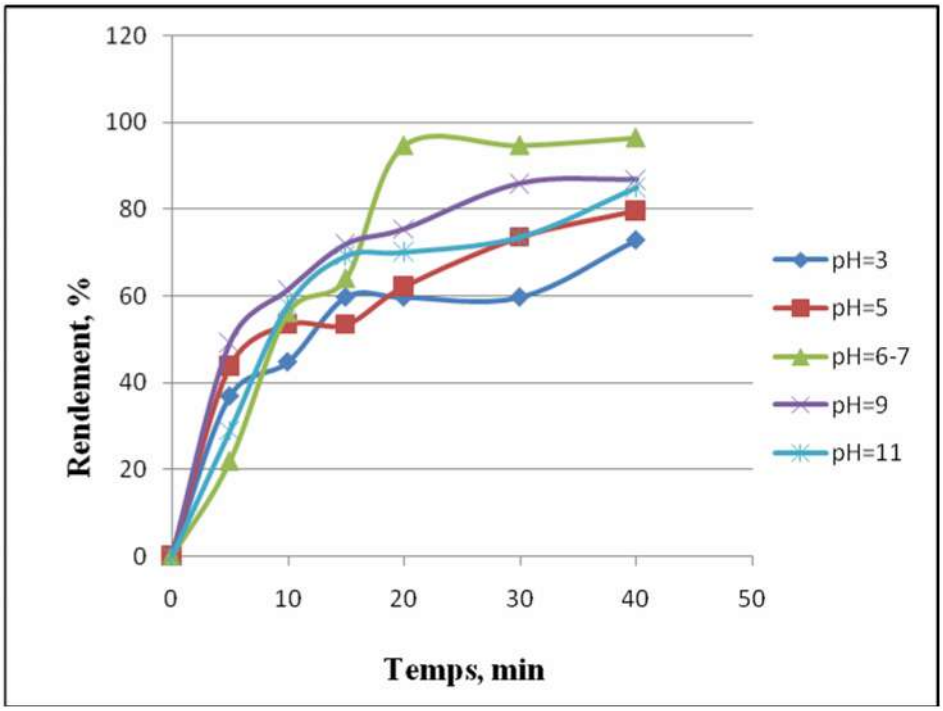


Figure I V.4. Effet du pH sur le rendement de la solution traitée d'acide rouge 18

C = 50 mg/l, I = 0, 4 A, C_{NaCl} = 2 g

A la lecture des figures IV.3, IV.4, les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination de polluant. En effet le processus de décoloration est plus significatif à pH 6-7 avec une cinétique très rapide comparée à celles obtenues pour les autres pH.

Le procédé d'électrocoagulation dépend fortement du pH de la solution, il est considéré comme un facteur critique pour la formation d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ qui est responsable de la formation des flocs.

IV .2.2. Effet de la densité de courant

L'intensité de courant électrique est un paramètre critique en électrocoagulation, étant donné qu'il est le seul pouvant être contrôlé directement [38]. Dans notre travail sur l'électrocoagulation des solutions d'acide rouge 18, nous avons étudié l'influence de l'intensité de courant sur l'efficacité de traitement. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essais en appliquant des intensités de courant allant de 0,2 à 1 A. avec pH 6-7 et en gardent les autres conditions opératoires constantes.

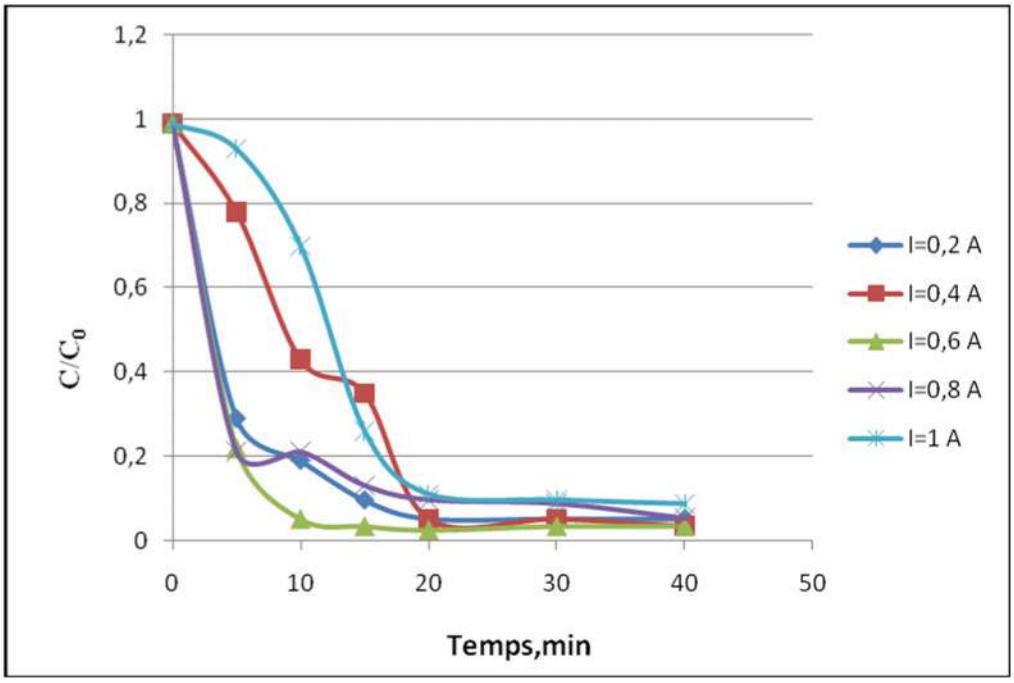


Figure IV. 5. Effet de la densité de courant sur la concentration de la solution traitée

C = 50 mg/l, C_{NaCl} = 2 g/l, pH = 6-7.

Le suivi de l'évolution du rapport de concentration d'Acide rouge 18 en fonction du temps est illustré par la figure IV.5.

Selon la figure IV.5, Il apparaît que la concentration de l'acide rouge 18 diminue régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante**.** Ce comportement peut est dû à la dégradation de la solution colorée. Il faut noter qu'un rapport de concentration minimale 0,035 de la solution d'Acide rouge 18 est atteint pour une intensité de courant de 0,6 A au bout de 20 minutes d'électrolyse.

Des intensités de courant plus élevées ont permis un traitement plus rapide de la solution. Ceci est attribué au fait qu'une forte intensité de courant produira une quantité significative d'oxyde de fer, ayant pour résultat une plus grande quantité de précipité pour éliminer les polluants.

En outre, l'augmentation de l'intensité de courant conduit à l'augmentation de la densité de microbulles, ayant pour résultat un flux ascendant plus important et une meilleure élimination de polluant par flottation.

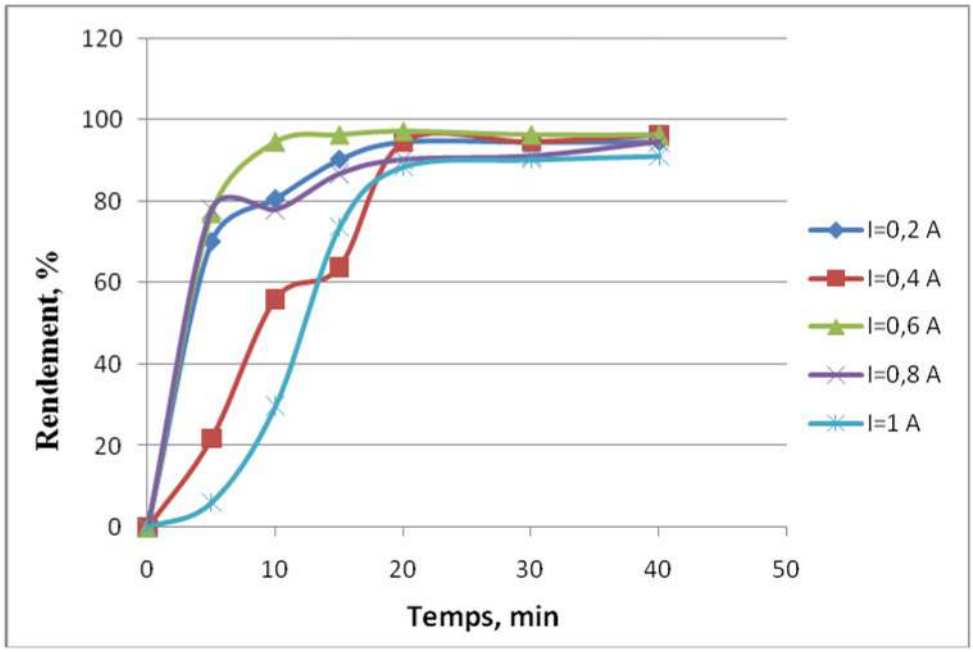


Figure IV.6. Effet de la densité de courant sur le rendement de la solution traitée

C = 50 mg/l, C_{NaCl} = 2 g/l, pH = 6-7

La figure IV.6 représente les résultats expérimentaux de variation des rendements de décoloration, en fonction de l'intensité de courant pour la solution colorée d'acide rouge 18.

Nous remarquons l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps, les meilleurs résultats sont obtenue pour une intensité de courant 0,4A à 0,6A, correspondant à un rendement de décoloration de 96.5 %.

Selon nos expériences, une densité de courant autour de 0,6 A semble être suffisante pour une meilleure floculation électrolytique et par conséquent un maximum d'élimination de polluants.

IV.2.3. Conditions optimales de la décoloration d'Acide rouge 18 par Electrocoagulation

D'après l'étude qu'elle a été faite sur l'effet des paramètres sur la décoloration de la solution d'Acide rouge 18 de concentration de 50 mg/l par l'électrocoagulation. On peut déduire l'intervalle des facteurs opératoires qui permettent d'obtenir un meilleur rendement de décoloration de la solution synthétique de l'acide rouge 18 présentée sur le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions optimales

Paramètres opératoires	Conditions optimales
pH	06-07
Intensité de courant (A)	0,4 - 0,6
Temps de décoloration (min)	20-25
Rendement de décoloration RD (%)	96,5

IV.3. Etude des paramètres influents sur la décoloration de rouge cochenille (Acide rouge 18) par la méthode des plans d'expériences

IV.3.1. Introduction

On a réfléchit beaucoup avant de réaliser les essais, et ceci pour précisément avoir à moins réfléchir et à moins se poser de questions après la réalisation des essais qu'une méthode à la fois ancienne, et nouvelle est employée pour resserrer, économiser, diviser et réduire ces essais.

Cette méthode appelée plan d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Cette démarche de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée à cette méthode dont nous rappelons les principaux termes utilisées.

Le principe de cette méthode consiste à ne pas étudier tous les points du maillage, mais seulement certains points choisis pour leur particularité.

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre d'essais à des hauteurs raisonnables.

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats d'expérimentations.

Dans cette partie étudier l'influence des facteurs d'électrocoagulation sur l'efficacité de la décoloration d'une solution rouge cochenille (Acide rouge 18).

Nous avons étudié, l'influence de cinq facteurs à savoir : intensité de courant électrique, le pH de la solution, la concentration de NaCl, le temps de l'électrolyte, la température.

IV.3.2. Présentation de la méthodologie d'étude en plan d'expériences

IV.3.2.1.Choix des facteurs

Ces facteurs sont ceux qui ont à priori une influence directe sur le processus de décoloration de l'Acide rouge 18. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Facteurs influençant le processus de décoloration par électrocoagulation

PRAMETRES	**NOTATION**	**UNITE**
Intensité de courant	X_1	A
pH	X_2	-
Concentration d'électrolyte, NaCl	X_3	g/L
Température	X_4	C°
Temps de décoloration	X_3	min

Tableau IV.3 : Centre d'intérêt et pas de variation des facteurs influençant la décoloration par électrocoagulation

CENTRE D'INTERET			PAS
FACTEURS	Variables codées X_i	Variables naturelles x_i	Δx_i
Intensité de courant	0	0,6	0,4
pH	0	7	4
Concentration d'électrolyte, NaCl	0	2	1
Température	0	31	9
Temps de décoloration	0	15	10

IV. 3.2.2. 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.3.

IV.3.2.3. Domaine expérimental

Le domaine expérimental choisi pour modéliser la décoloration de la solution d'acide rouge18 par électrocoagulation et étudier l'influence de ces cinq facteurs ainsi que celle de leur interaction sur le taux de décoloration est donné dans le tableau IV.4. Les valeurs des variable codées et naturelles, qui permettent de définir l'ensemble du domaine expérimental sont rassemblées dans le même tableau.

Tableau IV.4 : Domaine expérimental

Niveau				
Variable codées	X_1, X_2 , X_3, X_4, X_5	-1	0	+1
Variable naturelles x_i	X_1= Intensité (A)	0,2	0,6	1
	X_2= pH	3	7	11
	X_3= Concentration d'électrolyte, NaCl (g/L)	1	2	3
	X_4= Température (°C)	22	31	40
	X_5= Temps de décoloration, min	5	15	25

La transformation d'une variable réelle x_i en variable codée X_i s'obtient à partir de la relation IV.2 :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \qquad \text{(IV-2)}$$

$$x_i^0 = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \qquad \text{(IV-3)}$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} \qquad \text{(IV-4)}$$

Où X_i est la variable codée, x_i est la valeur réelle, le x_i^0 est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le Δx_i est le pas de la variation de la variable réelle.

IV.3.2.4. Réponses étudiées

Dans cette étude nous avons choisis deux réponses qui nous intéressent, le rendement de décoloration et l'énergie électrique consommée au cours du processus d'électrocoagulation. Nous allons donc réaliser un plan d'expériences dont les réponses respectives sont résumées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Réponses étudiées

Réponse	**Rendement de décoloration, (Y_1), %**	**Energie consommée, (Y_2),** kWh/m^3
L'équation de réponse	$RD(\%) = \frac{C_{i(0)} - C_{i(f)}}{C_{i(0)}} \times 100$	$E = \frac{U\int_0^t Idt}{V}$

IV.4. Construction de la matrice d'expériences

Afin d'obtenir une bonne qualité descriptive du modèle et de permettre une prévision fiable dans l'ensemble du domaine expérimental considéré, pour un nombre raisonnable d'expériences basée sur un plan d'expériences de type D-Optimal, nécessite un nombre de 29 essais. Le tableau IV-6 rassemble l'ensemble de 29 essais, définissant la matrice d'expériences pour les différents facteurs envisagés.

Tableau IV-6 : Matrice d'expériences du plan D-optimal

Expérience N°	**Intensité de courant, A**	**pH**	**Concentration d'électrolyte, NaCl, g/l**	**Température °C**	**Temps de décoloration, min**
1	0.2	3	1	22	25
2	1	3	1	22	5
3	0.2	11	1	22	5
4	1	11	1	22	25
5	0.2	3	3	22	5
6	1	3	3	22	25
7	0.2	11	3	22	25
8	1	11	3	22	5
9	0.2	3	1	40	5
10	1	3	1	40	25
11	0.2	11	1	40	25
12	1	11	1	40	5
13	0.2	3	3	40	25
14	1	3	3	40	5
15	0.2	11	3	40	5
16	1	11	3	40	5
17	0.2	7	2	31	15
18	1	7	2	31	15
19	0.6	3	2	31	15
20	0.6	11	2	31	15
21	0.6	7	1	31	15
22	0.6	7	3	31	15
23	0.6	7	2	22	15
24	0.6	7	2	40	15
25	0.6	7	2	31	5
26	0.6	7	2	31	25
27	0.6	7	2	31	15
28	0.6	7	2	31	15
29	0.6	7	2	31	15

IV.5. Modélisation en surface des réponses

L'ensemble des conditions opératoires, effectuées, et les résultats analytiques du rendement de décoloration (RD) et d'énergie électrique consommée sont regroupés dans le tableau IV-7.

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.7. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Ordre d'essais	Valeurs des variables codées					Réponses	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	RD, %	E, kWh/m^3
1	-1	-1	-1	-1	1	87.12	0.669
2	1	-1	-1	-1	-1	77.25	2.307
3	-1	1	-1	-1	-1	69.09	0.102
4	1	1	-1	-1	1	85.41	9.651
5	-1	-1	1	-1	-1	19.31	0.106
6	1	-1	1	-1	1	63.94	1.984
7	-1	1	1	-1	1	71.67	0.398
8	1	1	1	-1	-1	88.41	1.092
9	-1	-1	-1	1	-1	39.91	0.105
10	1	-1	-1	1	1	88.41	6.412
11	-1	1	-1	1	1	81.11	0.488
12	1	1	-1	1	-1	93.13	1.750
13	-1	-1	1	1	1	30.90	0.447
14	1	-1	1	1	-1	40.34	0.760
15	-1	1	1	1	-1	67.38	0.060
16	1	1	1	1	1	93.56	0.664
17	-1	0	0	0	0	90.98	0.234
18	1	0	0	0	0	88.84	4.345
19	0	-1	0	0	0	90.12	2.016
20	0	1	0	0	0	91.84	1.566
21	0	0	-1	0	0	79.82	2.502

22	0	0	1	0	0	65.665	1.386
23	0	0	0	-1	0	77.17	1.521
24	0	0	0	1	0	87.55	1.680
25	0	0	0	0	-1	75.61	0.629
26	0	0	0	0	1	90.87	2.391
27	0	0	0	0	0	89.7	1.698
28	0	0	0	0	0	86.699	1.515
29	0	0	0	0	0	90.98	1.455

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 21 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.5.1.1. 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-8 et IV-9. Pour la signification globale, la valeur de Fα (ν_1, ν_2) expérimentale donnée dans le tableau IV-8 ($F_{exp}(20,8)$ = 5,233) pour le rendement de décoloration est supérieure à celle théorique ($F_{0.05}(20,8)$ = 3,15). Pour le modèle de l'énergie électrique consommée au cours du processus de décoloration de l'acide rouge 18 par électrocoagulation, la valeur de Fα (ν_1,ν_2) expérimentale donnée dans le tableau IV-9 est 20,621> à la valeur critique (3,150). La régression est donc significative à un niveau de confiance d'environ 95 % pour les deux modèles.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des Carrée	Carrés moyens	F_{Obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	**20**	**10313**	**515,648**	**5,233**	0,001
Résidus	**8**	**788,347**	**98,5434**		
Totale	**28**	**11101,347**			

Tableau IV-8 : Analyse de variance du modèle du rendement de décoloration

Source de variation	Degré de liberté	Somme des Carrée	Carrés moyens	F_{Obs}	Probabilité (P)
Modèle (Régression)	**20**	**113,858**	**5,69291**	**20,621**	0,0001
Résidus	**8**	**2,20864**	**0,27608**		
Totale	**28**	**116,066**			

Tableau IV-9 : Analyse de variance du modèle de l'énergie consommée

Coefficients	**RD, %**	**E, KWh.m^{-3}**
R^2	*0,929*	*0,981*
$R^2_{ajusté}$	*0,751*	*0,933*

Tableau IV-10 : Qualité descriptive et prédictive des modèles

Nous obtenons pour les deux réponses (rendement de décoloration et énergie consommée) 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-10 :

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

IV.5.1.2. 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 à l'aide d'un logiciel MODDE 6. Les 21 termes des modèles ainsi que leurs signification sont regroupés dans les tableaux IV-11 et IV-12.

Tableau III-11. Estimation des coefficients du modèle de rendement de décoloration

Coefficient	Valeur	Erreur-type	P	Signification
β_0	**88,1206**	**3,26502**	**3,82477e-009**	**S**
Termes linéaires				
β_1	**7,26132**	**1,87601**	**0,00473717**	**S**
β_2	**9,2232**	**1,87601**	**0,00116931**	**S**
β_3	**-7,20621**	**1,87601**	**0,00493845**	**S**
β_4	**-0,761849**	**1,87601**	**0,695314**	**NS**
β_5	**5,49687**	**1,87601**	**0,0189955**	**S**
Termes carrés				
β_{11}	**-1,36116**	**4,07448**	**0,746916**	**NS**
β_{22}	**-1,09381**	**4,07449**	**0,795144**	**NS**
β_{33}	**-4,74506**	**4,07449**	**0,27774**	**NS**
β_{44}	**-2,79105**	**4,07448**	**0,512694**	**NS**
β_{55}	**-2,60585**	**4,07448**	**0,540341**	**NS**
Termes rectangles				
β_{12}	**-0,869357**	**1,59539**	**0,600667**	**NS**
β_{13}	**1,23608**	**1,59539**	**0,460754**	**NS**
β_{14}	**1,16056**	**1,59539**	**0,487692**	**NS**
β_{15}	**-1,764**	**1,59539**	**0,301003**	**NS**
β_{23}	**5,31763**	**1,59539**	**0,0103365**	**S**
β_{24}	**2,80607**	**1,59539**	**0,116649**	**NS**
β_{25}	**-3,24554**	**1,59539**	**0,0763438**	**NS**
β_{34}	**0,213097**	**1,59539**	**0,897041**	**NS**
β_{35}	**-0,722463**	**1,59539**	**0,662691**	**NS**
β_{45}	**-0,0280819**	**1,59539**	**0,986385**	**NS**

Tableau III-12. Estimation des coefficients du modèle de l'énergie électrique consommée

Coefficient	Valeur	Erreur-type	P	Signification
β_0	**1,76233**	**0,172818**	**7,33319e-006**	**S**
Termes linéaires				
β_1	**1,17501**	**0,0992975**	**2,38501e-006**	**S**
β_2	**0,0441431**	**0,0992975**	**0,668423**	**NS**
β_3	**-0,763664**	**0,0992975**	**5,79368e-005**	**S**
β_4	**-0,243513**	**0,0992975**	**0,0397904**	**S**
β_5	**0,72027**	**0,0992975**	**8,77415e-005**	**S**
Termes carrés				
β_{11}	**0,091628**	**0,215663**	**0,682131**	**NS**
β_{22}	**-0,0087323**	**0,215664**	**0,968692**	**NS**
β_{33}	**0,00454537**	**0,215664**	**0,983697**	**NS**
β_{44}	**-0,0559201**	**0,215663**	**0,801956**	**NS**
β_{55}	**-0,0734689**	**0,215663**	**0,742129**	**NS**
Termes rectangles				
β_{12}	**0,0805071**	**0,0844446**	**0,368316**	**NS**
β_{13}	**-0,6153**	**0,0844446**	**8,49962e-005**	**S**
β_{14}	**-0,211943**	**0,0844446**	**0,0363799**	**S**
β_{15}	**0,449016**	**0,0844446**	**0,000713367**	**S**
β_{23}	**-0,143657**	**0,0844446**	**0,127322**	**NS**
β_{24}	**-0,440623**	**0,0844446**	**0,000804645**	**S**
β_{25}	**0,0801053**	**0,0844446**	**0,370589**	**NS**
β_{34}	**0,094713**	**0,0844446**	**0,294568**	**NS**
β_{35}	**-0,462496**	**0,0844446**	**0,000589607**	**S**
β_{45}	**-0,150837**	**0,0844446**	**0,111883**	**NS**

Le tableau IV-11, regroupe les coefficients du modèle de la réponse, rendement de décoloration (RD) 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 (RD) à l'exception du facteur X_4 qui est non significatif.

- L'intensité du courant électrique (X_1), le pH (X_2) et le temps de décoloration (X_5) ont un effet positif sur la valeur de la réponse alors que la concentration de l'électrolyte (NaCl) a un effet négatif sur le rendement de décoloration (RD).

- Les interactions entre facteurs sont non significatives sur la réponse sauf l'interaction [X_2-X_3] qui est significatif.

Selon le tableau IV-12 qui regroupe les coefficients du modèle de la réponse, énergie électrique consommée 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 pH qui est non significatifs.

Les coefficients de détermination (R^2) du rendement de décoloration et de l'énergie consommée sont respectivement 0,929 – 0,981.

Ces valeurs de R^2 proches de 1 témoignent de la bonne qualité des deux modèles.
Les équations suivantes ont été retenues pour les deux modèles (rendement de décoloration, énergie électrique consommée) en tenant compte du seuil de signification de 5 %.

$$RD = 88{,}121 + 7{,}261X_1 + 9{,}223X_2 - 7{,}206X_3 + 5{,}497X_5 + 5{,}317X_2X_3 \quad \text{(IV-9)}$$

$$E = 1{,}762 + 1{,}175\,X_1 - 0{,}763\,X_3 - 0{,}243X_4 + 0{,}720\,X_5 - 0{,}615\,X_1X_3 - 0{,}212\,X_1X_4 + 0{,}449X_1X_5 - 0{,}44\,X_2X_4 - 0{,}462X_3X_5 \quad \text{(IV-10)}$$

IV.5.1.3. 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.13 et IV.14.

Tableau. IV.13: Résultats du rendement de décoloration par électrocoagulation calculés par le modèle.

N° de l'essai	RDMesuré (%)	RDPrédit (%)	RDRésidu (%)
1	87,12	89,0636	-1,94357
2	77,25	76,281	0,968956
3	69,09	67,9666	1,12343
4	85,41	81,868	3,54202
5	19,31	20,6516	-1,34164
6	63,94	63,3527	0,587292
7	71,67	71,216	0,453949
8	88,41	85,4052	3,00484
9	39,91	42,6151	-2,70506
10	88,41	89,1669	-0,756859
11	81,11	81,8726	-0,762604
12	93,13	91,2712	1,85876
13	30,9	34,1228	-3,22276
14	40,34	40,9227	-0,582741
15	67,38	68,2433	-0,863297
16	93,56	92,3871	1,1729
17	90,98	76,9468	14,0332
18	88,84	95,0597	-6,21971
19	90,12	74,9158	15,2042
20	91,84	97,9225	-6,08248
21	79,82	89,7271	-9,90713
22	65,665	71,7517	-6,08669
23	77,17	84,7292	-7,55917
24	87,55	82,8288	4,72122
25	75,61	77,2113	-1,60126
26	90,87	90,9229	-0,0528717
27	89,7	88,1206	1,57938
28	86,699	88,1206	-1,42162
29	90,98	88,1206	2,85939

Tableau. IV.14: Résultats de l'énergie électrique consommée par électrocoagulation calculés par le modèle.

N° de l'essai	EMesuré (kWh/m^3)	EPrédit (kWh/m^3)	ERésidu (kWh/m^3)
1	0,669	0,53889	0,13011
2	2,307	2,33746	-0,0304551
3	0,102	-0,0915806	0,193581
4	9,651	9,61755	0,0334539
5	0,106	0,0807293	0,0252707
6	1,984	2,08421	-0,100206
7	0,398	0,294397	0,103603
8	1,092	1,14468	-0,0526794
9	0,105	0,0776152	0,0273848
10	6,412	6,53008	-0,118082
11	0,488	0,382702	0,105298
12	1,75	1,80355	-0,0535529
13	0,447	0,509809	-0,0628088
14	0,76	0,977378	-0,217378
15	0,06	0,060109	-0,000108991
16	0,664	0,805658	-0,141658
17	0,234	0,439368	-0,205368
18	4,345	3,37035	0,974646
19	2,016	1,69369	0,322311
20	1,566	1,8038	-0,237801
21	2,502	2,72186	-0,219855
22	1,386	0,816944	0,569056
23	1,521	1,97906	-0,458055
24	1,68	1,37163	0,308371
25	0,629	0,749709	-0,120709
26	2,391	2,54638	-0,155379
27	1,698	1,76233	-0,064329
28	1,515	1,76233	-0,247329
29	1,455	1,76233	-0,307329

Les résultats obtenus pour les deux modèles (rendement de décoloration et énergie électrique consommée) 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 5 % pour le rendement de décoloration et 0,3 % pour l'énergie consommée, 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.5.2. Analyse graphique du modèle

IV.5.2.1. 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 [42].

Les résultats expérimentaux et les valeurs prédites obtenues en utilisant les modèles obtenus sont donnés dans les figures IV-7 et IV-8. D'après ces figures, on voit que les modèles du rendement de décoloration et de l'énergie consommée 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 (0,929 et 0,981) associée aux modèles du rendement de décoloration et de l'énergie consommée 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 d'électrocoagulation.

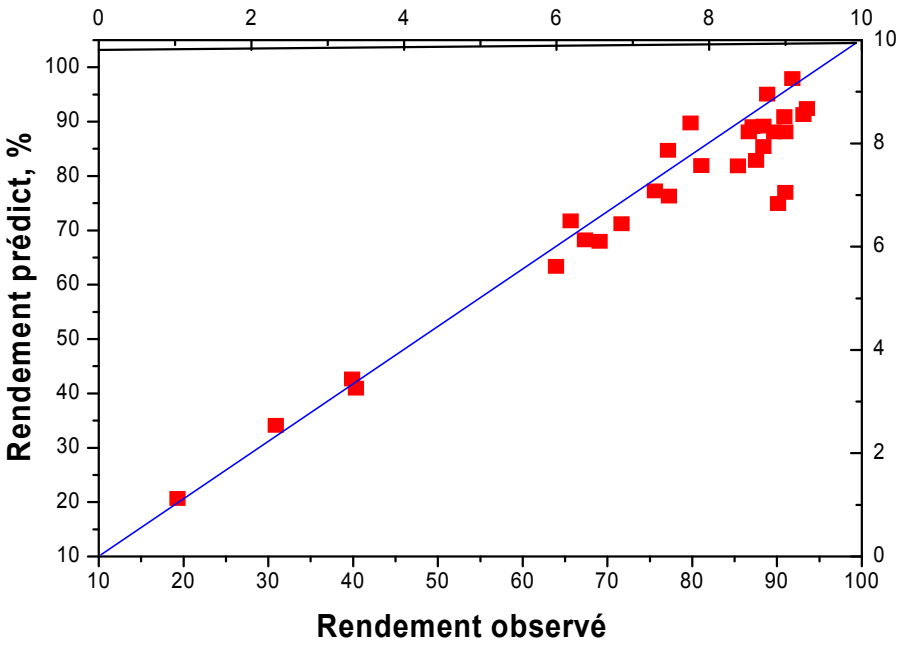


Figure IV.7 : Graphe d'adéquation du modèle du rendement de décoloration

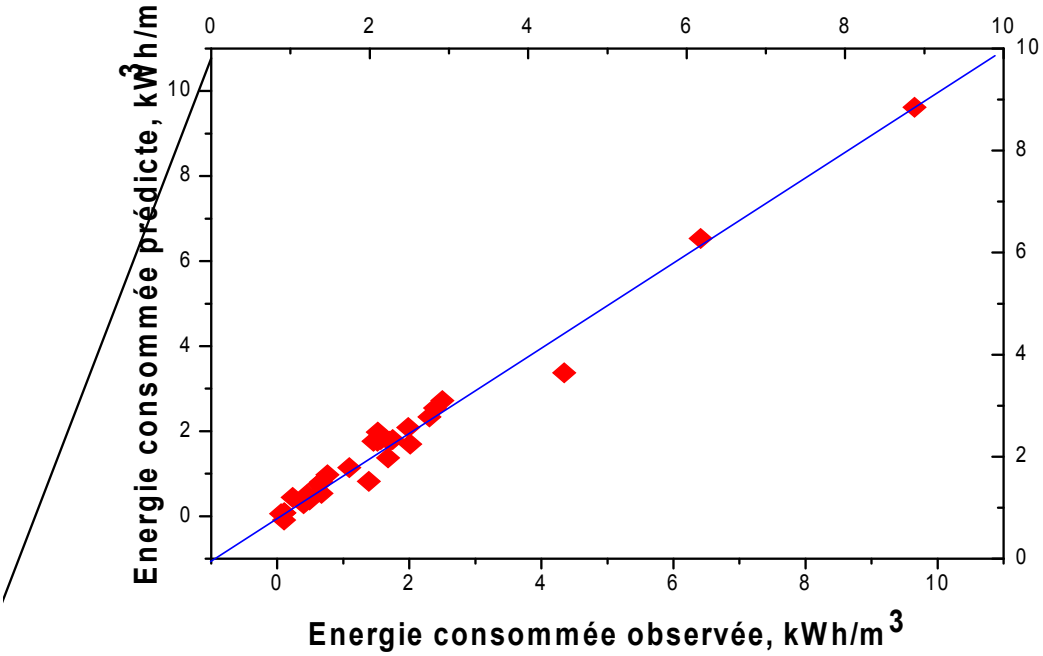


Figure IV.8 : Graphe d'adéquation du modèle de l'énergie électrique consommée.

IV.5.2.2. 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 destinés 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. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux destinées sur une carte topographique. Une courbe iso-réponse représente le résultat d'une coupe de la surface de réponse par un plan horizontal.

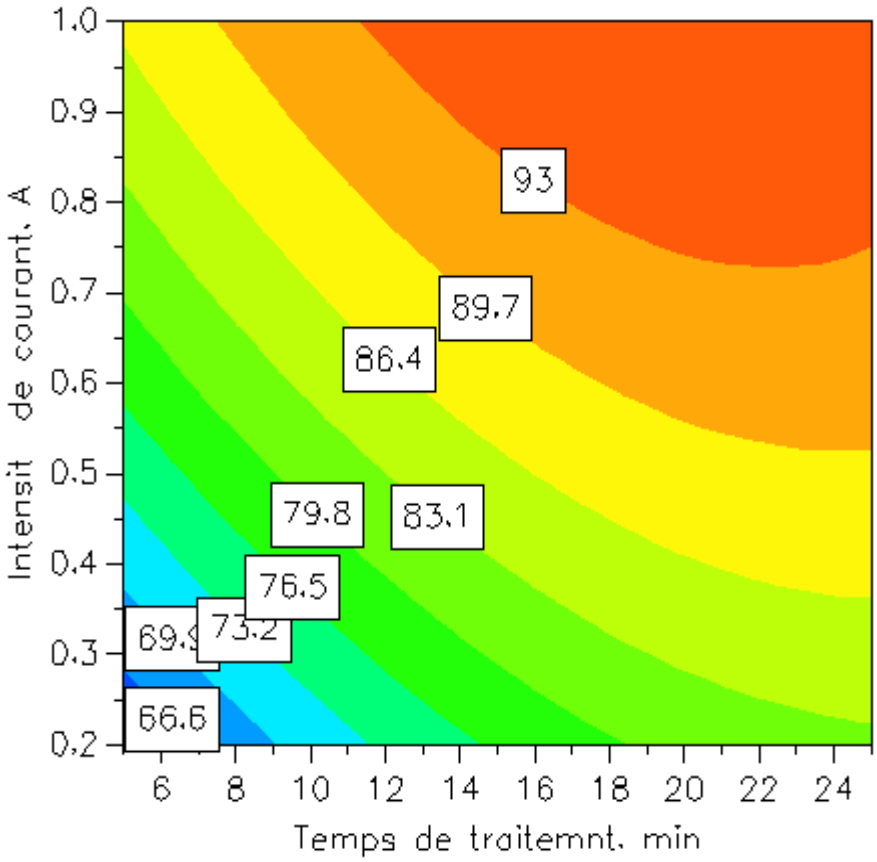


Figure IV.9 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de l'intensité de courant et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

La solution de rouge cochenille (Acide rouge 18) de concentration de 100 mg/l a été traitée par le processus d'électrocoagulation. L'effet de cinq paramètres à quatre niveaux (Intensité de courant électrique, pH de la solution, la concentration de NaCl, le temps décoloration, et la température) a été évalué.

En mettant les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso-réponse, nous pouvons analyser l'effet de facteur sur la réponse. Les courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration (RD) en fonction des facteurs opératoire sont représentées sur les figures IV.9 à IV.11.

La figure (IV.9) montre l'effet de l'intensité de courant sur le rendement de décoloration de la solution colorée. On remarque qu'une augmentation de l'intensité de courant de 0,2 à 1 A améliore le rendement de décoloration, en atteignant un rendement de 93%. Le rendement de décoloration obtenu est considérable, ce qui nous renseigne sur l'efficacité de traitement de la solution acide rouge 18 par le procédé d'électrocoagulation. Une intensité de courant de 0,8 A est suffisante pour avoir une bonne décoloration de notre solution d'Acide rouge 18.

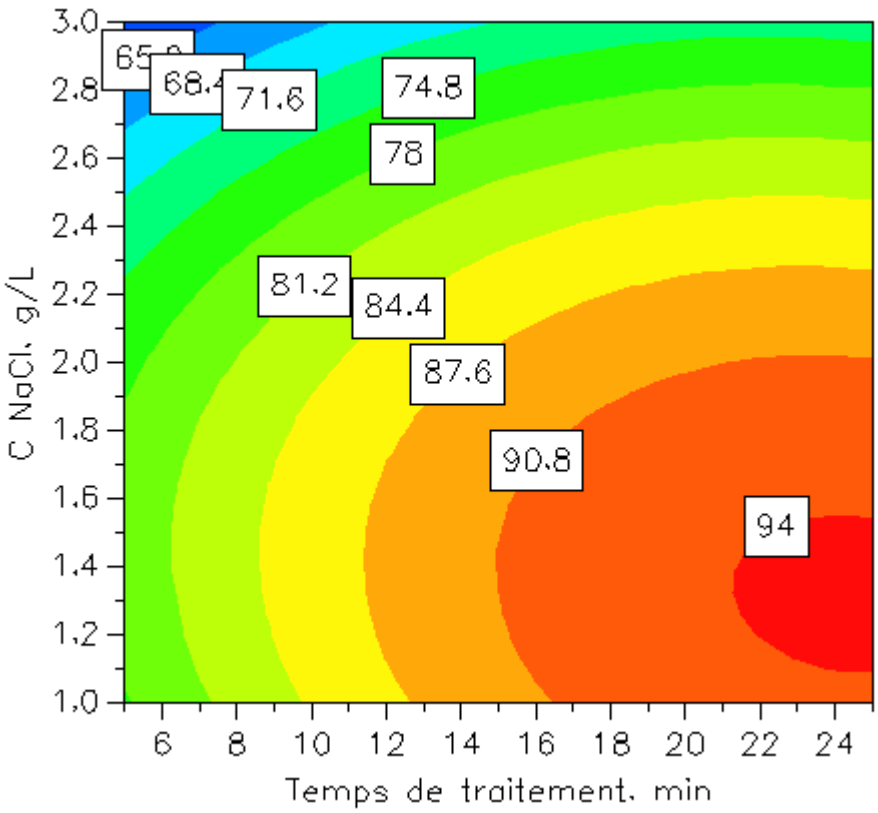


Figure IV.10 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de la quantité de NaCl et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

L'effet de la quantité de NaCl sur le rendement de décoloration de la solution coloré d'acide rouge 18 est représenté sur la figure IV.7.

Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la concentration d'électrolytes sur la dégradation du colorant acide rouge 18. L'étude s'est portée sur un électrolyte fort complètement dissocié en ions une fois dissous dans l'eau, le chlorure de sodium (NaCl).

L'ajout de chlorure de sodium est connue pour augmenter la conductivité de la solution traitée et de réduire le potentiel entre les électrodes à une densité de courant constante. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures, permet d'éviter la précipitation du carbonate de calcium contenu dans une eau calcaire, qui pourrait former une couche d'isolant sur la surface des électrodes et augmenter ainsi la résistance de la cellule électrochimique.

D'après les résultats expérimentaux montrés sur la figure (IV.9), on remarque que le meilleure rendement de décoloration de l'acide rouge 18 (94,5%) est obtenu pour des quantités de NaCl varient de 1 à 2 g/L pendant 20 minutes de traitement. Au-delà de cet intervalle il ya une diminution du rendement de décoloration. Cependant la quantité de 1,5 g/L est choisie comme la quantité idéale. C'est-à-dire à cette quantité, il y a une augmentation suffisante de la charge pour la libération des ions fe^{2+} pour améliorer l'opération de la décoloration.

La figure IV.11, illustrant l'effet de température sur le rendement de décoloration de la solution de rouge cochenille. À partir cette figure nous remarquons le rendement de décoloration elle augmente par apport la température, le meilleur résultat de rendement en la zone rouge dans figure qui illustre 91% à partir température 28 °C.

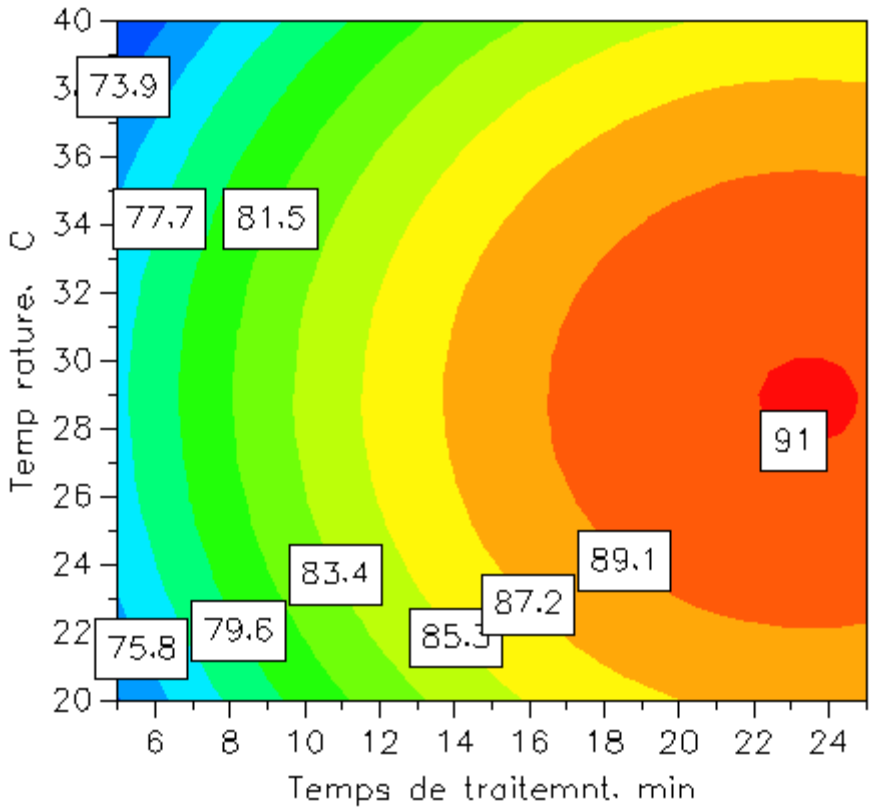


Figure IV.11 : Courbes d'iso-réponse du rendement de décoloration en fonction de la température et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

La figure IV.12, représente les courbes iso-réponse de l'énergie électrique consommée au cours de l'électrocoagulation de l'acide rouge 18 en fonction de l'intensité de courant et le temps de décoloration. D'une manière générale, la consommation d'énergie électrique augmente au cours de l'opération de l'électrocoagulation.

On constate que l'augmentation de l'intensité de courant de 0,2 à 1 A avec une durée de traitement de 5 à 25 minutes provoque une augmentation de la consommation d'énergie de 0,6 à 4,36 kWh/m^3.

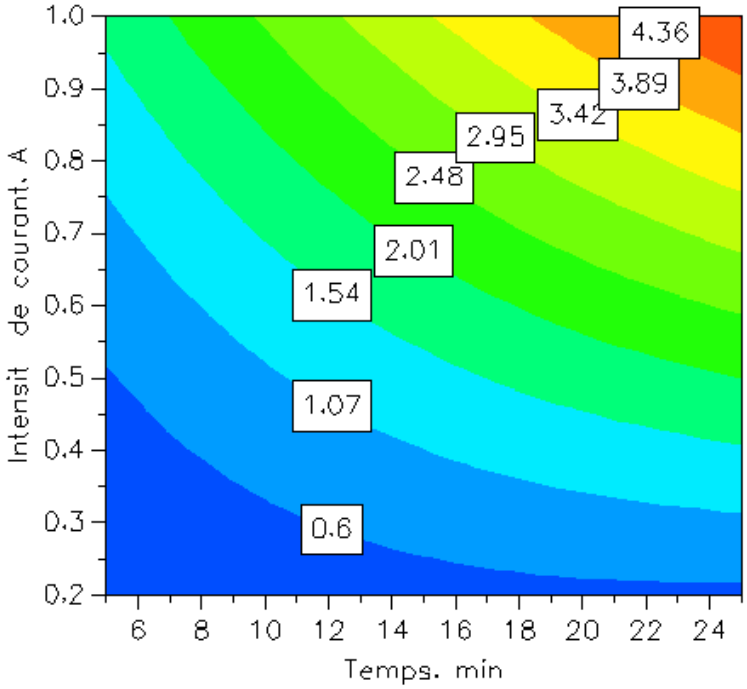


Figure IV.12 : Courbes d'iso-réponse de l'énergie consommée en fonction de l'intensité de courant et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

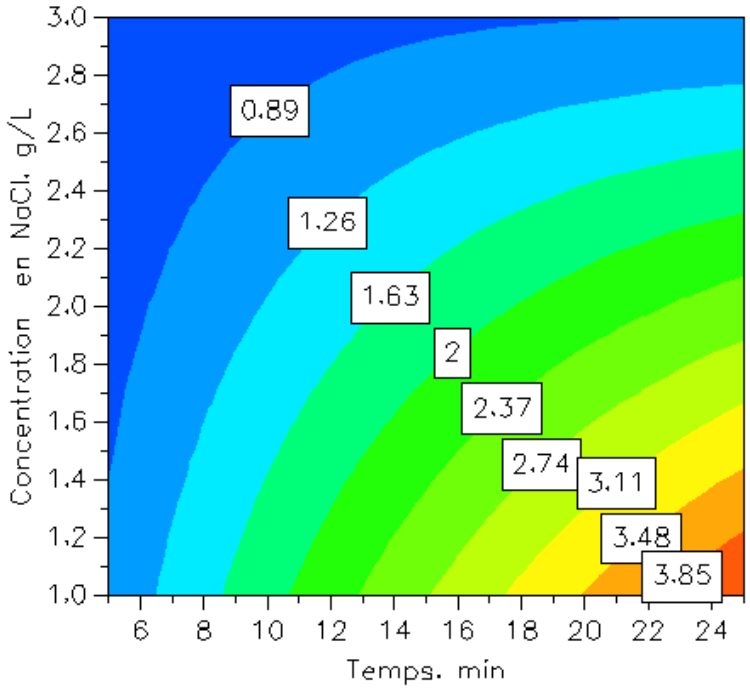


Figure IV.13 : Courbes d'iso-réponse de l'énergie consommée en fonction de la quantité de NaCl et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

L'ajout de NaCl favorise pour le passage de courant électrique à travers la cellule d'électrocoagulation, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité électrique et à l'abaissement de la résistance de la solution. La courbe iso-réponse de l'énergie électrique consommée au cours de l'électrocoagulation de l'acide rouge 18 en fonction de l'intensité de courant et la concentration de NaCl est illustrée dans la figure IV.13. On remarque que l'énergie consommée est importante pour des faibles quantités de NaCl et elle diminue si on augmente la quantité de NaCl ajoutée à la solution traitée. Dans ce cas pour une concentration de 1,5 g/L de NaCl, la consommation d'énergie elle est de 2,74 kWh/m^3 pendant 20 minutes de traitement. Ce qui montre que la quantité de sel ajouté joue un rôle très important sur la consommation d'énergie.

D'autre part, une consommation d'énergie électrique au moyenne de 2,2 - 2,7 kWh/m^3est observée à la température de 22-28 °C, pour une meilleure décoloration de notre solution d'acide rouge 18, 100 mg/L pendant 25 minutes (figure .IV.14).

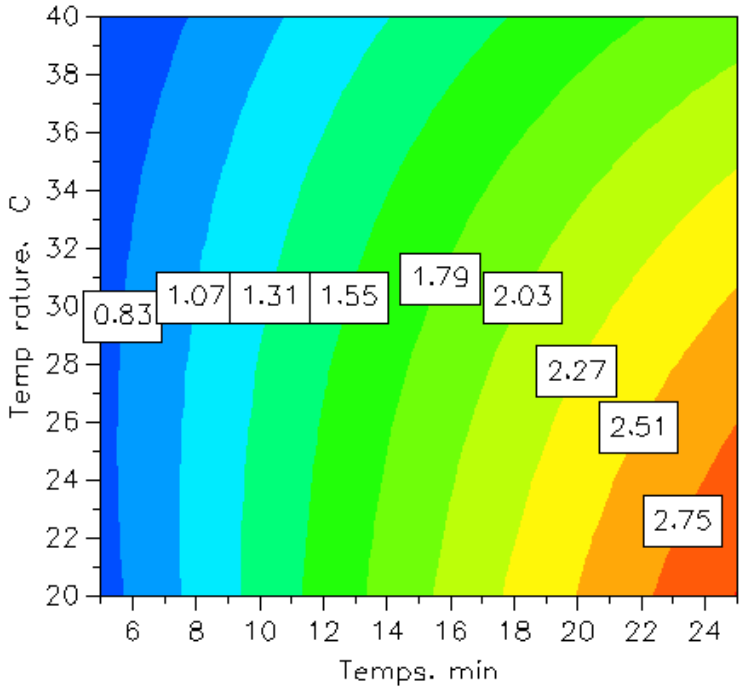


Figure IV.14 : Courbes d'iso-réponse de l'énergie consommée en fonction de la température et le temps de décoloration d'Acide rouge 18 par l'électrocoagulation.

IV.6. Optimisation du processus de décoloration d'acide rouge 18 EC

Le but de cette optimisation consiste à trouver l'ensemble des valeurs des paramètres opératoires qui conduisent à la réponse souhaitée. On va tenter de déterminer les conditions expérimentales optimales de décoloration de la solution d'acide rouge 18, 100 mg/L avec un rendement de décoloration maximal.

Après analyse du système et modélisation de la réponse en fonction des différents facteurs, l'optimum peut être localisé par la méthode du tracé des courbes iso-réponses.

Il apparait nettement sur les courbes d'iso-réponse des figures IV.9 à IV.14, l'existence d'une région optimale qui correspond à une décoloration maximale et une consommation d'énergie électrique minimale.

Les résultats de l'optimisation sont rassemblés dans le Tableau IV.14. Ces valeurs optimales sont expérimentalement validées. Ces résultats témoignent que la méthodologie en surface de réponse (RSM) peut ainsi être un bon outil d'optimisation dans le domaine de traitement des effluents industriels.

Tableau. IV.15 : Valeurs optimales des variables opératoires

Paramètres optimaux					**Rendement de décoloration (%)**		**Energie consommée (kWh/m^3)**	
Intensité de courant, (A)	pH	C_{NaCL} g/L	Température, °C	Temps (min	Prédite	Expérimentale	Prédite	Expérimentale
0,8	6-7	1,5	22 -28	20	94,5	91,84	3,08	3,55

IV.6. CONCLUSION

Cette étude, a montrée l'efficacité de la technique d'électrocoagulation dans le traitement d'une solution aqueuse de l'acide rouge 18. L'efficacité de ce procède électrochimique de traitement de milieux aqueux a été étudie en se concentrant sur l'influence des paramètres de fonctionnement tel que : l'intensité de courant, le pH de la solution, la concentration de l'électrolyte, la température du milieu et la durée du traitement, en utilisant la méthode des plans d'expériences.

Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité de traitement ont été considérés comme suffisamment applicables.

L'analyse de la variance des réponses a montré que les modèles sont bien corrélés (R^2, très proche de 1) en assurant un bon réglage du modèle de régression avec les données expérimentales.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail, a pour objectif principal d'étudier la décoloration d'un colorant azoïque, l'acide rouge 18 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 facteurs opératoires sur le l'efficacité de traitement.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons réalisé dans un premier temps une séries d'essais d'électrocoagulation avec des solutions synthétiques d'acide rouge 18. Ceci nous a permis de déduire les facteurs les plus influents sur le rendement de décoloration et leurs intervalles de variation.

Les essais réalisés sur le traitement d'une solution colorée d'acide rouge 18 par électrocoagulation montrent qu'un traitement efficace est obtenu avec ce procédé, ou le rendement de décoloration est de l'ordre de 96.5%.

Dans la deuxième partie de ce travail, 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 : intensité du courant X_1, pH de la solution X_2, concentration de l'électrolyte NaCl X_3, la température du milieu X_4 et le temps d'électrolyse X_5.

La méthode en surface de réponse a permis de modéliser le rendement de décoloration de l'acide rouge 18 et l'énergie électrique consommée 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 le rendement de décoloration et l'énergie consommée et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres. Il permet de prévoir le rendement de décoloration sans avoir recours à l'expérimentation.

L'analyse de la variance a montré que la valeur du coefficient de corrélation est élevée ($R^2 = 0,929$), ce qui confirme la validité du modèle quadratique développé et sa qualité prédictive.

L'électrocoagulation est donc une méthode efficace et peut être proposée comme procédé de prétraitement des milieux aqueux chargés par des micropolluants organiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] S. HAMMANI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat de l'université paris- et Tunis el Manar ,12 décembre 2008.

[2] A. BENAISSA, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de master de l'université Abou Baker Balkaid, Tlemcen, 2012.

[3] M. FLANDRIN-BLETTYl. Technologie et chimie des textiles. 2eme Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.

[4] S. ALIOUCHE, Etude de l'élimination d'un colorant par Différentes méthodes photochimiques en Milieu aqueux. Mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine.

[5] J. YENER, T. KOPAC, G. DOGU, T. DOGU, J. Colloid Interf. Sci. 294 (2006) 255-264.

[6] MD. Z. ALAM, Biotechnology 3(2) (2004) 200-204.

[7] Recueil des nomes Françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).

[8] J. LEDERER. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts. Malone S.A. Edition (1986).

[9] E. GUIVARCH, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée, Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

[10] M. Dogan, M. Alkan, Chemosphere 50 (2003) 517-528.

[11] H.C. Chu, K.M. Chen, Process Biochem. 37 (2002) 595-600.

[12] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, Appl. Clay. Sci, 20 (2002) 295-300.

[13] Z. Akzo, Biochem. Eng. J. 7 (2001) 79-84.

[14] N. LAMRI, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister de l'université Mentouri de Constantine, 02 décembre 2010.

[15] K. Winnacker, L. Küchler, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique,

3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, 1968, 165-166.

[16] A. ABOUZAID, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[17] H. DESOILLE, J. SCHERRER, R.TRUHAUTER, Précis de médecine du travail. 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.

[18] C. BLIEFERT, R. PERRAUD, Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, 2004.

[19] L. HANSSER, Tartrazine on trial. Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.

[20] T. NORSETH, The carcinogenicity of chromium. Environ. Health prespect, 15, 1981, 255-270.

[21] H.M. ASFOUR, M.M. NAASAR, N.G. PINTO, Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.

[22] G. BRINGMANN, R. KUHN, Ges. Ing, 80, 1959, 115-120.

[23] V.J.P. POOTS, G. MCKAY, J.J. HEAL, Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II. J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.

[24] C. KORMANN, DW. BAHNEMANN, M. HOFFMANN, La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO_2 suspensions. Environ Sci Technol 25: 494 à 500 (1991.)

[25] L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. BLANC-BRUDE, P. PICHAT, Water Res. 30 (1996) 1137-1142.

[26] G. BEREKET, A.Z. AROGUZ, M.Z. OZEL, J. Colloid. Interf. Sci. 187 (1997) 338-343.

[27] J. KIWI, A. LOPEZ, V. NADTOCHENKO, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2162-2168.

[28] I. ARSLAN, I.A. BALCIOGLU, D.W. BAHNEMANN, Appl. Catal. B-Environ. 26 (2000) 193-206.

[29] R. K. Sani, U. C. Banaerjee, Enzyme and microbial Tech.24 (1999) 433-437.

[30] W. LEMLIKCHI, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différent procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat de l'université mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou 31/10/2012.

[31] C. RAGHAVACHARYA, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.

[32] O. ANNANE .Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Mémoire de magister de l'université mouloude mammeri de Tizi-Ouzou (2011).

[33] M. CHZIKHOU KANE. Électrocoagulation pour le traitement des effluents industriels en Sénégal. 12-10-2011.

[34] I. ZONGO. Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat de l'université Nancy Novembre 2009.

[35] A. MELANIE, Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique université du Québec février 2007.

[36] S. ZODI, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière. Thèse de doctorat université de Lorraine, 2012.

[37] N. AMEZIANE, A. KHENNOUSSI, L. BENAABIDATE, Effet de l'épuration par électrocoagulation sur la pollution des effluents de l'hôpital Mohamed V de meknès. European Scientifique Journal, décembre 2013.

[38] M. YOUSUF, A. MOLLAH, R. SCHENNACH, JR. PARGA, D L. COCKE, Electrocoagulation (EC) - Science and Applications, Journal of Hazardous Materials B84 (2001) 29-41.

[39] M. BENNAJAH, traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotaion en réacteur airlift. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse décembre 2007.

[40] A. CHELMA, H.F. LONGO, Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail, Rev .Energ. Ren: production et valorization-biomasse, 2001, 59-64.

[41] J.S. Do, M.L. CHEN, Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 785–790.

[42] Y. WANG, C. HUANG, T. XU, Optimization of electrodialysis with bipolar membranes by using response surface methodology, Journal of Membrane Science 362 (2010) 249–254.