REPUBLIQUE ALGERIENNE DENOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et d'environnement

Développement d'un modèle prédictif pour l'élimination des colorants textiles par électrocoagulation

Présenté par :

SERRAH Samir

Proposé et Dirigé par :

Dr, TIR Mohamed

Soutenu le 26 / 06 / 2024 devant le jury composé de :

Président : MAHDI. Y, Pr, Université de Médéa

Examinateur : ALOUAOUI. R, MCA, Université de Médéa

Encadreur : TIR. M, MCA, Université de Médéa

Promotion 2024

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah tout puissant pour m'avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

Je veux exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements les plus reconnaissants à mon encadrant, Mr TIR Mohamed, pour avoir accepté de me guider avec ses précieux conseils.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur MAHDI. Y, Professeur à

l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail et d'en

présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur ALOUAOUI. R, Maitre de conférences à l'université de Médéa, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Mon travail a été réalisé dans le cadre de la préparation de mon Master en génie des procédés et de l'environnement, à l'Université de Médéa.

Mes vifs remerciements vont également à tous les enseignants et le personnel du Département de génie des procédés pour leur patience tout au long de ce travail.

Enfin, merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire de fin d'études :

- ✓ A ma mère et mon père.
- ✓ A mes frères Anes, Mouadh et Zeineb..
- ✓ A toute ma famille pour son sacrifice afin d'atteindre mon but.
- ✓ A tous ceux qui me sont chers.

الملخص

إزالة الأصباغ النسيجية عن طريق التخثير الكهربائي هي طريقة فعالة لمعالجة مياه الصرف الصناعي. تستخدم هذه العملية أقطاب معدنية لتوليد المخثرات في الموقع، والتي تعمل على تحييد وتجميع جزيئات الصبغة، مما يسهل إزالتها. تهدف هذه الدراسة إلى نمذجة كفاءة إزالة الصبغة النسيجية بواسطة عملية التخثير الكهربائي .(EC) تُستخدم منهجية استجابة السطح (RSM)مع تصميم Box-Behnken (BBD) في تطوير النمذجة والتحليل الإحصائي في هذه العملية. تُعتبر ثلاث متغيرات مستقلة، مثل كثافة التيار، ودرجة حموضة المحلول، والتركيز الأولي للصبغة، كعوامل في تصميم التجارب. وفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها من تحليل التباين(ANOVA) ، يُلاحظ أن البيانات التجريبية جد متلائمة مع النموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية بقيمة معامل تحديد.$R^2 > 0.90$

تُظهر الدراسة أن تحسين المعلمات التشغيلية يُحسن بشكل كبير من كفاءة إزالة الأصباغ، مما يساهم في معالجة مياه الصرف الصحي بطريقة أكثر استدامة وصديقة للبيئة في صناعة النسيج.

الكلمات المفتاحية :صبغة؛ معالجة؛ التخثير الكهربائي؛ نمذجة؛ تصميم التجارب

Abstract

The removal of textile dyes by electrocoagulation is an effective method for treating industrial wastewater. This process uses metallic electrodes to generate coagulants in situ, which neutralize and aggregate dye particles, thus facilitating their removal. The aim of this study is to model the efficiency of textile dye removal by the electrocoagulation (EC) process. The response surface methodology (RSM) with the Box-Behnken design (BBD) is used in the development of modeling and statistical analysis in this removal process.

Three independent variables, such as current density, solution pH, and initial dye concentration, are considered as factors in the experimental design. According to the results obtained from the analysis of variance (ANOVA), it is found that the experimental data are best fitted to the second-order polynomial model with a determination coefficient value $R^2 > 0.90$.

The study demonstrates that optimizing operational parameters significantly improves the dye removal efficiency, contributing to a more sustainable and ecological wastewater treatment in the textile industry.

Keywords: Dye; Treatment; Electrocoagulation; Modeling; Experimental design

Résumé

L'élimination des colorants textiles par électrocoagulation est une méthode efficace pour traiter les eaux usées industrielles. Ce procédé utilise des électrodes métalliques pour générer des coagulants in situ, qui neutralisent et agrègent les particules de colorant, facilitant ainsi leur élimination. L'objectif de cette étude est de modéliser l'efficacité d'élimination du colorant textile par le procédé d'électrocoagulation (EC). La méthodologie de surface de réponse (RSM) avec le plan Box-Behnken design (BBD) est utilisée dans le développement de la modélisation et de l'analyse statistique dans ce processus d'élimination.

Trois variables indépendants tels que, la densité de courant, le pH de la solution et la concentration initiale du colorant, sont considérés comme des facteurs dans le plan d'expériences. Selon les résultats obtenus, à partir de l'analyse de la variance (ANOVA), on constate que les données expérimentales sont mieux adaptées au modèle polynomial du second ordre avec une valeur de coefficient de détermination $R^2 > 0,90$.

L'étude démontre que l'optimisation de paramètres opératoires améliore considérablement l'efficacité d'élimination des colorants, contribuant à un traitement des eaux usées plus durable et écologique dans l'industrie textile.

Mots clés : Colorant ; Traitement, Electrocoagulation ; modélisation ; Plan d'expériences

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

N° du tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	**8**
Tableau I.2.	La classification chimique et tinctorial des colorants	**9**
Tableau II.1.	Principales applications d'EC dans l'élimination des effluents	**31**
Tableau. III.1	Matrice d'expérience pour un plan factoriel complet à deux facteurs	**37**
TableauIV.1	Caractéristiques physico-chimiques de Méthylorange	**45**
Tableau IV.2	Facteurs et intervalles de variation	**46**
Tableau IV.3	Matrice d'expériences fourni par le plan BBD	**47**
Tableau IV.4	Analyse de la variance ANOVA pour le taux d'élimination de MO (TE, %)	**48**
Tableau IV.5	Niveau des facteurs.	**58**
Tableau IV.6	Matrice d'expériences fourni par le plan BBD	**58**
Tableau IV.7	Comparaison des facteurs influençant l'efficacité de l'électrocoagulation (EC).	**62**

Liste des figures

Liste des figures :

N° du figure	Titre	Page
Fig I.1	Différents source de pollution des eaux	**5**
Fig I.2	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	**7**
Fig I-3	structure du rouge para	**9**
Fig I.4	structure d'anthraquinone	**10**
Fig I.5	Structure de triarylméthane	**10**
Fig I.6	Structure de la phtalocyanine	**11**
Fig I-7	Structure du colorant C.I. Acid red 27	**12**
Fig I-8	Structure du bleu de méthylène	**12**
Fig I-9	Structure du Noir Réactif 5	**13**
Fig I-10	Schéma de la formation du colorant cuve soluble	**13**
Fig I.11	Entrée des effluents de colorants textiles dans le corps humain par la chaîne alimentaire	**15**
Fig II.1	*Schéma du principe de l'électrocoagulation*	**22**
Fig II.2	Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH) 3(s) en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires.	**24**
Fig II.3	Différents modes de connexion des électrodes, monopolaire en parallèle (MP-P), monopolaire en série (MP-S) et bipolaire en série (BP-S).	**26**
Fig II.4	Présente les différents facteurs qui ont un impact sur l'efficacité d'EC.	**30**
Fig III.1	Démarches de la méthodologie des plans d'expériences (Roman-Ramirez et Marco., 2022)	**35**
Fig III.2	Domaine de variation d'un facteur entre deux niveau (-1) et (+1)	**35**
Fig III.3	Les différents types de facteur	**36**
Fig III.4	Domaine d'étude a deux facteurs	**36**
Fig III.5	L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude sous forme de surface de réponse (Myers et al, 2016)	**39**
Fig III.6	Illustration de l'effet d'un facteur	**40**
Fig IV.1.	Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales du taux d'élimination de MO	**49**

Fig IV.2	Evolution des valeurs réelles et prévu du taux d'élimination du MO.	**50**
Fig IV.3.	Probabilité normale des résidus du taux d'élimination (TE, %) de MO	**50**
Fig IV.4	. Diagramme des résidus	**51**
Fig IV.5	. Graphique de contour et 3D du Rendement, Concentration et Densité	**53**
Fig IV.6	Graphique de contour et 3D du Rendement, Concentration et Temps	**55**
Fig IV.7	Graphique de contour et 3D du Rendement, Densité et Temps.	**55-65**
Fig IV.8	Histogramme des valeurs expérimentale et prédit pour le DCO	**59**
Fig IV.9.	Histogramme des valeurs expérimentale et prédit pour l'energie	**59**
Fig IV.10	Comparaison des valeurs réelles et des valeurs estimées pour le DCO	**60**
Fig IV.11	Comparaison des valeurs réelles et des valeurs estimées pour l'énergie	**61**
Fig IV.12	Graphique de contour et 3D de DCO, Densité du courant et pH	**63**
Fig IV.13	Graphique de contour et 3D de DCO, Densité du courant et Temps de l'EC	**64**
Fig IV.14	Graphique de contour et 3D de DCO, pH et Temps de l'EC.	**65**
Fig IV.15	Graphique de contour et 3D de l'énergie, Densité du courant et pH	**66**
Fig IV.16	Graphique de contour et 3D de l'énergie, Densité du courant et Temps de l'EC	**67**
Fig IV.17	Graphique de contour et 3D de l'énergie, pH et Temps de l'EC.	**68**

.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction Générale…….……1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLTION ET LES COLORANTS

I.1. Introduction……..…….…4

I.2. La pollution de l'eau ……..……..……4

I.2.1. Les sources de la pollution des eaux …….……....5

I.2.2. Types de polluants …….……..…5

I.3. Les polluants organiques et leur impact environnementaux …….…...……..6

I.4. Les colorants textiles …….…….....7

I.4.1 définition …….……..7

I.4.2. Classification des colorants …….……8

I.4.2.1. Classification chimique …….……..9

- *Les colorants azoïques* **……..……..9**
- *Les colorants anthraquinoniques* **…….……..…9**
- *Les colorants triarylméthane* **……...……10**
- *Les colorants phtalocyanines* **…….…….……10**

I.4.2.2. Classification tinctoriale ……...…….11

- *Colorants acides ou anioniques* **……..…….11**
- *Les colorants basique ou cationique* **…….……..12**
- *Colorants directs* **……12**
- *Colorants réactifs* **……13**
- *Les colorants de cuve* **……..13**
- *Colorants dispersés* **…….……..14**

- *Colorants pigmentaires* **……..……..14**

I.4.3. Impact des colorants de textile sur l'écosystème aquatique ……14

I.4.4. Les principales méthodes de traitement des colorants de textile…….16

I.4.4.1. Traitement Physico-Chimique …….……..…….16

- *Coagulation/Floculation* **…….16**

I.4.4.2. Traitement Biologique……..17

- *Traitement aérobie et anaérobie*……..……17**

I.4.4.3. Traitement Électrochimique…….……17

- *Électrocoagulation (EC)* **…….17**
- *Électro-Floculation (E*…….17**

I.4.4.4. Procédés d'Oxydation Avancée (AOP)……...…….18

- *Photocatalyse UV, Ozone* **……...…….18**
- *Osmose Inverse, Nanofiltration* **..……..18**

I.4.4.5. Méthodes Membranaires…….…….18

- *Osmose Inverse, Nanofiltration* **……..……18**

CHAPITRE II: PROCEDES D'ELECTROCOAGULATION

II.1. Introduction……..…….20

II.2. Contexte historique et développement du processus d'EC……..…….…20

II.3. Théorie d'électrocoagulation……...…….21

II.3.1. Príncipe de l'électrocoagulation……...….……21

II.3.2. Réactions aux électrodes ……..….……22

Réactions avec des électrodes en aluminium……..…….....**23**

Réactions avec des électrodes en Fer……..……...……**24**

II.3.3. Mode de connexion des électrodes……..…..…….25

- *Connexion monopolaire en parallèle (MP-P)*……..……..…….…25
- *Connexion monopolaire en série (MP-S*)……..……..26
- *Connexion bipolaire série (BP-S)* ……..……....27

II.3.4. Loi de Faraday ……..…….27

II.3.5. Rendement faradique …….…..…28

II.3.6. Energie consommée……..……..…...29

II.4. Les facteurs influençant le processus d'électrocoagulation…..……..….29

- *La nature du matériau d'électrode*…….…..……..29
- *Le pH initial du milieu* ……..……29

II.5. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation ..…….....30

II.5.1. Les avantages d'électrocoagulation…….……30

II.5.2. Les inconvénients d'électrocoagulation……...……31

CHAPITRE III : INTRODUCTION AUX PLANS D'EXPERIENCES

III.1. Introduction……34

III.2. Définition des objectifs de l'expérience ……..…….34

III.3. Notion du domaine expérimental……..35

III.3.1. Sélection des Facteurs et des Niveaux dans un plan d'expériences....35

III.3.2. Sélection de la réponse……37

III.3.3. Coordonnées centrées réduites……..37

III.3.4. Matrice d'expériences……..……..37

III.4. Types des plans d'expériences…….……38

III.4.1. Intérêt des plans d'expériences ……38

III.5. Modélisation en surface de réponse ……..…….38

III.5. Modèle mathématique……..……38

III.6. / Analyse des résultats …….……40

III.6.1. Calcul d'effets des facteurs …….……40

III.6.2. Analyse de la variance ……..……41

III.6.3. Qualité de modèle mathématique…….41

III.6.4. Analyse graphique des résultats…….…….….41

a. / Graphiques des effets principaux …….…….……41

b. / Graphiques des effets d'interactions……..41

CHPITRE IV : MODELISATION EN SURFACES DE REPENSES ET ANALYSE STATISTIQUE

IV.1. Introduction…….……44

IV.2. Elimination du méthyl orange par électrocoagulation…….44

IV.2.1. Propriétés physico-chimiques de méthylorange……44

IV.2.2. Construction du plan d'expériences……..…….46

IV.3. Modélisation en surface de réponse (RSM)……..47

IV.3.1. Analyse de la variance (ANOVA)……...47

IV.3.2. Analyse de régression……..…….49

Equation de régression en unités codées et en unitées non codées……..…..49

IV.3.3. L'analyse graphique……...……..51

IV.4. Traitement d'un effluent textile par électrocoagulation……...…57

IV.4.1. Construction du plan d'expériences ……..……57

IV.4.2. Analyse statistique ……..……..58

IV.4.3. Analyse de la variance (ANOVA) …..…..……..62

Conclusion……..…..……...69

Conclusion Générale……..……70

Bibliographie.

Introduction générale

Introduction Générale

Les colorants textiles jouent un rôle crucial dans l'industrie de la mode et du textile, apportant une diversité de couleurs et de motifs aux vêtements et autres produits textiles. Ces substances chimiques sont utilisées pour teindre les fibres naturelles et synthétiques, leur conférant des caractéristiques esthétiques et fonctionnelles souhaitées. Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. La complexité chimique des colorants, qui comprend souvent des structures aromatiques stabilisées et des groupes azo, contribue à leur persistance et à leur toxicité.

Cependant, l'utilisation intensive de colorants dans les processus de teinture et de finition pose de nombreux défis environnementaux et sanitaires. Les effluents des usines de textile contiennent souvent des colorants résiduels, des produits chimiques auxiliaires et des sous-produits de réaction qui sont difficiles à traiter par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées. Ces effluents, s'ils ne sont pas correctement traités, peuvent entraîner une pollution significative des ressources en eau, affectant la qualité de l'eau, la biodiversité aquatique et la santé humaine.

Face à ces défis, des solutions innovantes et durables sont nécessaires pour minimiser l'impact environnemental des colorants synthétiques. Parmi les technologies émergentes, l'électrocoagulation s'avère prometteuse pour le traitement des effluents textiles. Ce procédé électrochimique permet de générer des coagulants in situ, capables de neutraliser et d'agréger les particules polluantes, facilitant ainsi leur élimination.

Cependant, l'optimisation des paramètres opérationnels de l'électrocoagulation est essentielle pour maximiser son efficacité. Ces paramètres incluent la densité de courant, le temps de traitement, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, et la distance entre les électrodes. L'utilisation de méthodes de planification expérimentale avancées, telles que le design expert, permet de systématiser cette optimisation. Le logiciel de plan d'expériences est un outil statistique puissant qui aide à concevoir, analyser et interpréter les expériences de manière plus efficace. Il permet de déterminer les interactions complexes entre les différents paramètres et de trouver les conditions optimales pour un traitement efficace.

Le présent travail a pour objectif l'application de la méthodologie de plans d'expériences dans l'élimination de colorants organiques.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une description des propriétés physico-chimiques des colorants synthétique et leurs dangers, leurs impacts sur l'environnement et les procédés de traitement des eaux contaminées par ces composés.
- Le deuxième chapitre s'attache à d'écrire le procédé l'électrocoagulation.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une description générale sur les plans d'expériences.
- Le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats de la modélisation en surface de réponse avec une analyse statistique des résultats.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale

Chapitre I :

Généralités sur la pollution et les colorants

I.1. Introduction

La pollution des eaux résiduaires est devenue l'une des préoccupations environnementales les plus pressantes à l'échelle mondiale. Les eaux résiduaires, provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques, contiennent une gamme diversifiée de substances chimiques, de matières organiques et de micro-organismes, qui peuvent avoir des effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine (Zhang et al., 2020; Khan et al., 2019). La disponibilité de l'eau douce affecte considérablement l'économie mondiale (World Bank, 2018). Avec les progrès de la croissance industrielle et des technologies modernes, les ressources en eau douce sont continuellement contaminées (Smith, 2017). Pour assurer la disponibilité d'eau potable pour tous est devenu une tâche très difficile (UN Water, 2021).

Dans la suite de ce chapitre on va présenter les différents sources et types de pollutions, les différentes classes des colorants chimiques, leurs risques sur l'environnement et l'organisme vivant et les principales techniques de dépollution des rejets industriels.

I.2. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est le phénomène de contamination des sources d'eau par diverses substances indésirables telles que des composés chimiques, des agents pathogènes, des substances organiques et inorganiques, des déchets, des matières radioactives, etc., rendant l'eau impropre à la consommation. En conséquence, cela a un impact néfaste sur la santé humaine et environnementale. La pollution des eaux résiduaires est devenue l'une des préoccupations environnementales les plus pressantes à l'échelle mondiale (Mara. D., 2003).

Les effets de la pollution des eaux résiduaires sont vastes et variés, allant de la dégradation de la qualité de l'eau à la destruction des habitats aquatiques et à la propagation de maladies d'origine hydrique. Les substances chimiques toxiques présentes dans les eaux résiduaires peuvent s'accumuler dans les organismes aquatiques, entraînant des perturbations dans les chaînes alimentaires et des effets néfastes sur la biodiversité. De plus, les nutriments en excès, tels que les nitrates et les phosphates, peuvent provoquer une prolifération excessive d'algues et de plantes aquatiques, entraînant une diminution de l'oxygène dissous dans l'eau et la formation de zones mortes (Liberti et Pirozzi., 2006).

I.2.1. Les sources de la pollution des eaux :

La pollution de l'eau connaît différentes origines (*figure I.1*) : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol (Bouaziz Karime., 2014).

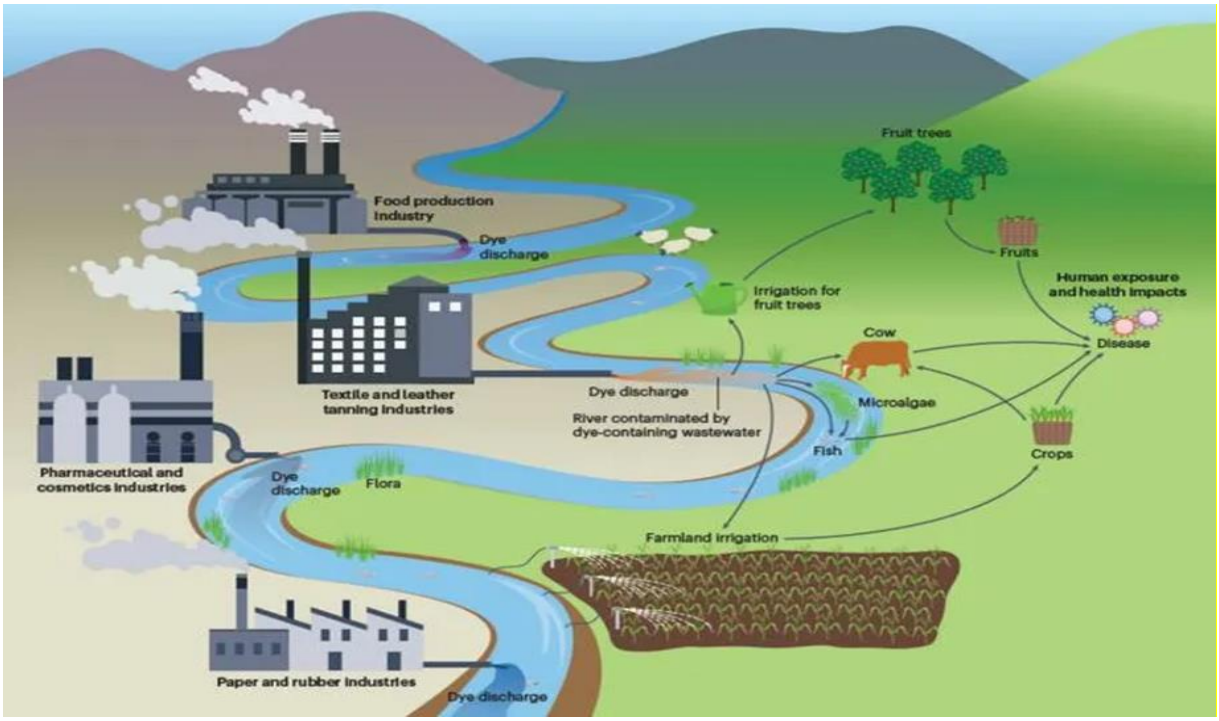


Fig I.1 : Différents source de pollution des eaux

Les eaux usées domestiques représentent également une source significative de pollution des eaux, concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.

Les rejets industriels et agricole constituent aussi l'une des principales sources de pollution des eaux, libérant une gamme de substances chimiques toxiques telles que les métaux lourds, les solvants organiques les engrais, les pesticides et les produits chimiques industriels dans les cours d'eau et le milieu aquatique (Ayral. C., 2009).

I.2.2. Types de polluants

Les polluants des eaux peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur nature chimique, de leur origine et de leurs effets sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

- Les polluants organiques comprennent une large gamme de substances telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les pesticides, les solvants, les produits pharmaceutiques et les composés organiques volatils. Ces polluants proviennent principalement des rejets industriels, des eaux usées domestiques et des activités agricoles, et peuvent entraîner des effets néfastes sur la qualité de l'eau et la biodiversité aquatique (Ahel et al., 1998; Daughton & Ternes, 1999).

- Les polluants inorganiques comprennent des substances telles que les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium), les nitrates, les phosphates, les chlorures et les sulfates, provenant principalement des rejets industriels, des eaux usées domestiques et des activités minières. Ces polluants peuvent contaminer les eaux souterraines et de surface, altérer la qualité de l'eau et causer des problèmes de santé humaine et des dommages aux écosystèmes aquatiques (Alloway & Ayres, 1997; Nriagu, 1988).

- Les polluants biologiques comprennent les agents pathogènes tels que les bactéries, les virus, les parasites et les protozoaires, qui sont souvent présents dans les eaux usées domestiques et les déchets animaux. Ces polluants peuvent entraîner des maladies d'origine hydrique telles que la gastro-entérite, la typhoïde et l'hépatite, et poser des risques pour la santé publique si les eaux contaminées sont consommées ou utilisées pour la baignade (Geldreich, 1996; WHO, 2008).

- Les polluants thermiques sont générés par les rejets d'eau de refroidissement des centrales électriques, des installations industrielles et des installations de traitement des eaux usées. Ces rejets peuvent modifier la température de l'eau des cours d'eau et des plans d'eau, perturbant ainsi les écosystèmes aquatiques, altérant les schémas de migration des poissons et réduisant la biodiversité (Langford, 1990; Ward, 1985).

I.3. Les polluants organiques et leur impact environnementaux

Les polluants organiques, comprenant une vaste gamme de composés tels que les hydrocarbures, les pesticides, les solvants, les produits pharmaceutiques et les produits chimiques industriels. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation 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 (*figure I.2*) (Ahel et al., 1998; Daughton & Ternes, 1999). Les pesticides peuvent contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines par ruissellement,

entraînant des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la biodiversité (Muir & Howard, 2006). De plus, certains pesticides sont bio-accumulatifs et peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes vivants, posant des risques pour la santé humaine et animale (Barron, 2003).

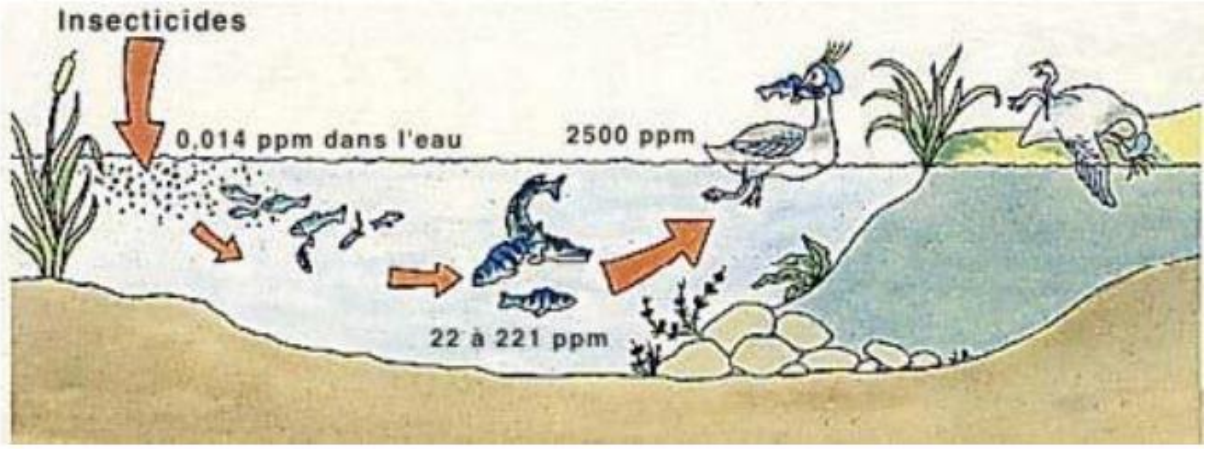


Fig. I.2 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau (Servais., 1999).

Les solvants tels que le benzène, le toluène et le xylène peuvent contaminer les sols et les eaux souterraines par des fuites de stockage ou des déversements accidentels, entraînant des risques pour la santé humaine et des dommages aux écosystèmes (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007; ATSDR, 2007). De plus, certains solvants sont volatils et peuvent contribuer à la formation de smog et de pollution atmosphérique dans les zones urbaines (Seinfeld & Pandis, 2016).

Les polluants organiques représentent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur capacité à s'accumuler dans les écosystèmes (Jones & de Voogt, 1999). La réglementation stricte de leur utilisation, le développement de pratiques agricoles et industrielles durables, ainsi que le traitement efficace des déchets sont essentiels pour atténuer leur impact et préserver la qualité de notre environnement (Muir & Howard, 2006).

I.4. Les colorants textiles :

I.4.1 Définition :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm)

Un colorant est un composé organique qui est utilisé pour teindre ou imprégner un matériau afin de leur donner une couleur spécifique. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber ou à émettre de la lumière dans le domaine visible (400–700 nm) pour produire de la couleur (Zollinger, 2003). En outre, un système conjugué aromatique complexe est généralement nécessaire à la résonance et donc à la transmission de la couleur. Les cycles aromatiques d'un colorant sont constitués de groupes porteurs de couleur appelés chromophores et d'autres groupes chimiques tels que des groupes pontant (auxochromes) qui intensifient ou modifient la couleur des chromophores et permettent la fixation des colorants (Malik et al., 2014; Benkhaya et al., 2020). Le tableau I.1 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Guivarch., 2004)

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH2)
Nitrozo (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR2)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d’électrons (-Cl)

Les colorants peuvent être appliqués sur différents matériaux textiles, tels que le coton, la laine, la soie, le polyester et le nylon, et offrent une vaste gamme de teintes et de nuances pour répondre aux besoins esthétiques et fonctionnels des consommateurs.

I.4.2. Classification des colorants

La classification des colorants généralement repose sur la structure chimique, les méthodes d'application, la solubilité, la nature ionique et basique ou acide (Katheresan et al., 2018).

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d’application (*tableau I.2*).

Tableau I.2. La classification chimique et tinctorial des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
- Colorants azoïques	- Colorants acides ou anioniques
- Colorants anthraquinoniques	- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants de triphénylméthane	- Colorants de cuve
- Colorants indigoïdes	- Colorants à complexe métallique
- Colorants phtalocyanines	- Colorants réactifs

I.4.2.1. Classification chimique

Le classement chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

- *Les colorants azoïques*

Les colorants azoïques constituent l'une des classes les plus importantes de colorants textiles. Ils se caractérisent par la présence du groupe azo (-N=N-) dans leur structure moléculaire (*figure I.3*). Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa bonne résistivité à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène (Shu et Chang., 2005) La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine.

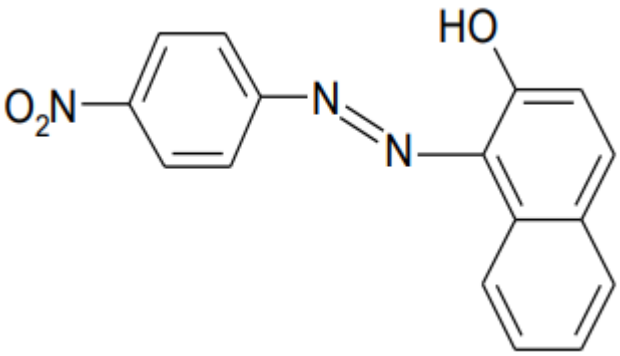


Fig.I-3 : structure du rouge para

- *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques sont dérivés de l'anthraquinone (*figure I.4*), un composé organique aromatique. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C═O) sur un noyau quinonique. Ils sont

principalement utilisés pour teindre les fibres cellulosiques telles que le coton et la viscose (Miled et al., 2008).

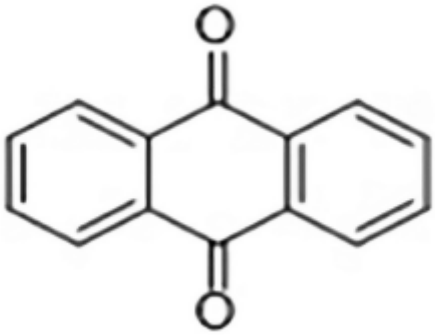


Fig. I.4 structure d'anthraquinone

- *Les colorants triarylméthane*

Les colorants triarylméthane sont caractérisés par leur structure moléculaire contenant trois groupes arylméthane (*figure I.5*). Ils sont largement utilisés dans diverses applications, notamment la coloration des textiles, des papiers et des plastiques, en raison de leur brillance et de leur stabilité de couleur (Stolz, 2001).

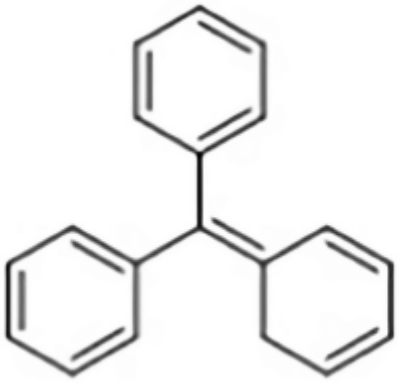


Fig. I.5. Structure de triarylméthane

- *Les colorants phtalocyanines*

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (*figure I.6*). Ils sont obtenus par réaction du dicyano-benzène en présence d'un

halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres (Kadish et al., 2003).

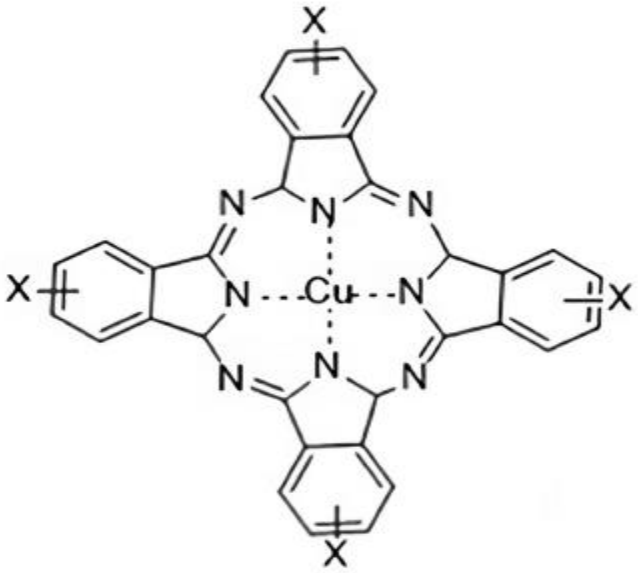


Fig. I.6. Structure de la phtalocyanine

I.4.2.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

- *Colorants acides ou anioniques*

Ces colorants sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont utilisés pour teindre les fibres protéiniques telles que la laine et la soie, et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre (Benkhaya et al., 2020). *La figure I-7* représente un exemple de ces colorants.

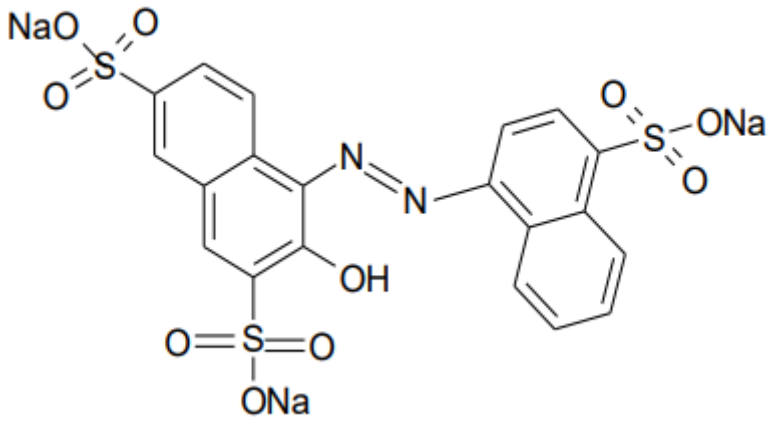


Fig.I-7: Structure du colorant C.I. Acid red 27

- *Les colorants basique ou cationique*

Les colorants basiques comme le bleu de méthylène (*figure I-8*) sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils dorment des liaisons solides avec les fibres. Ces colorants présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés (Singh et al., 2005).

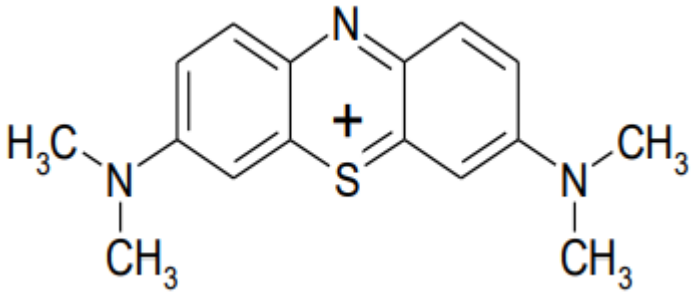


Fig. I-8 : Structure du bleu de méthylène

- *Colorants directs :*

Les colorants directs sont appliqués directement sur les fibres textiles et se lient par des interactions physiques telles que des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals. Ils sont couramment utilisés pour teindre des fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie (Zollinger., 2003).

➢ *Colorants réactifs*

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Cette classe de colorants offre une excellente solidité des teintures et est largement utilisée dans l'industrie textile pour teindre une variété de fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur (*la figure I-9).*(Benkhaya et al., 2020).

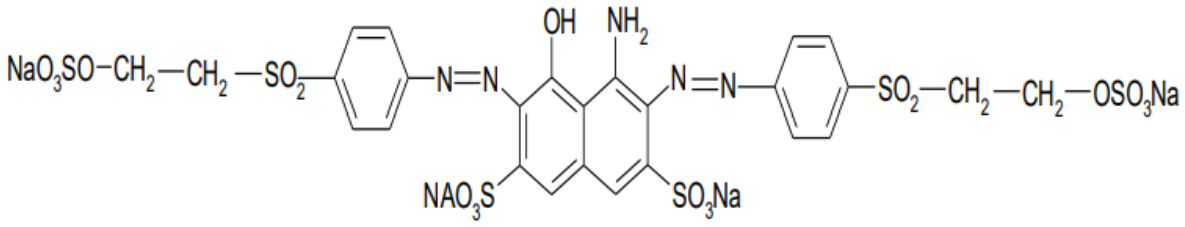


Fig.I-9 : Structure du Noir Réactif 5

➢ *Les colorants de cuve*

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (*figure I-10*). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales(Gregory, 1991).

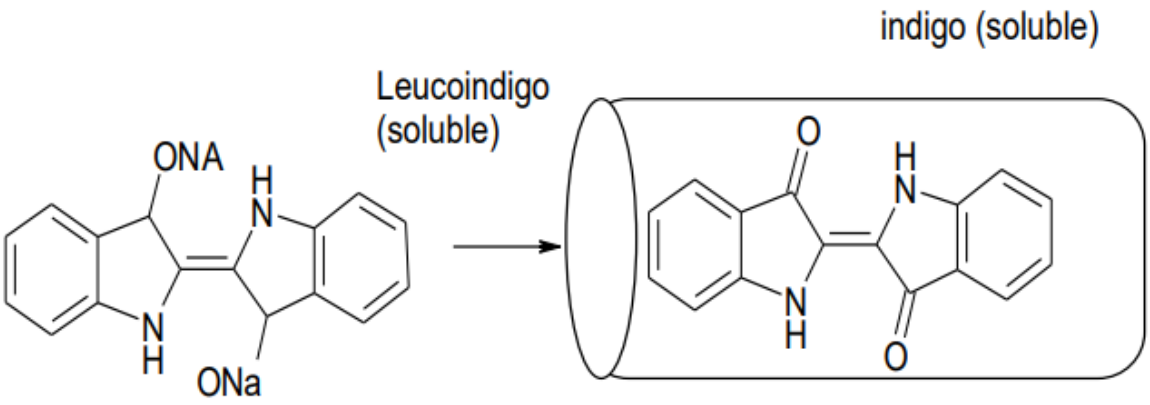


Fig.I-10 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

- *Colorants dispersés*

Les colorants dispersés sont utilisés pour teindre les fibres synthétiques telles que le polyester et le nylon. Ils sont dispersés dans un milieu aqueux avant d'être appliqués sur les fibres et offrent une excellente solidité des teintures et une large gamme de couleurs (Benkhaya et al., 2020).

- *Colorants pigmentaires*

Les colorants pigmentaires sont des particules solides insolubles dans l'eau qui adhèrent à la surface des fibres textiles sans former de liaisons chimiques. Ils sont utilisés pour teindre une variété de fibres, notamment le coton, le polyester et le polypropylène (Gessner & Mayer, 2002).

I.4.3. Impact des colorants de textile sur l'écosystème aquatique :

Les effluents rejetés par les industries textiles peuvent contenir des colorants synthétiques et leurs dérivés. Ces effluents peuvent pénétrer dans les cours d'eau, les lacs et les océans et avoir un impact sur l'écosystème aquatique.

Les colorants synthétiques sont nocifs pour les invertébrés et les vertébrés aquatiques en altérant leur croissance, leur reproduction et leurs activités physiques (Benkhaya et al., 2020), comme l'illustre la *figure I.11*.

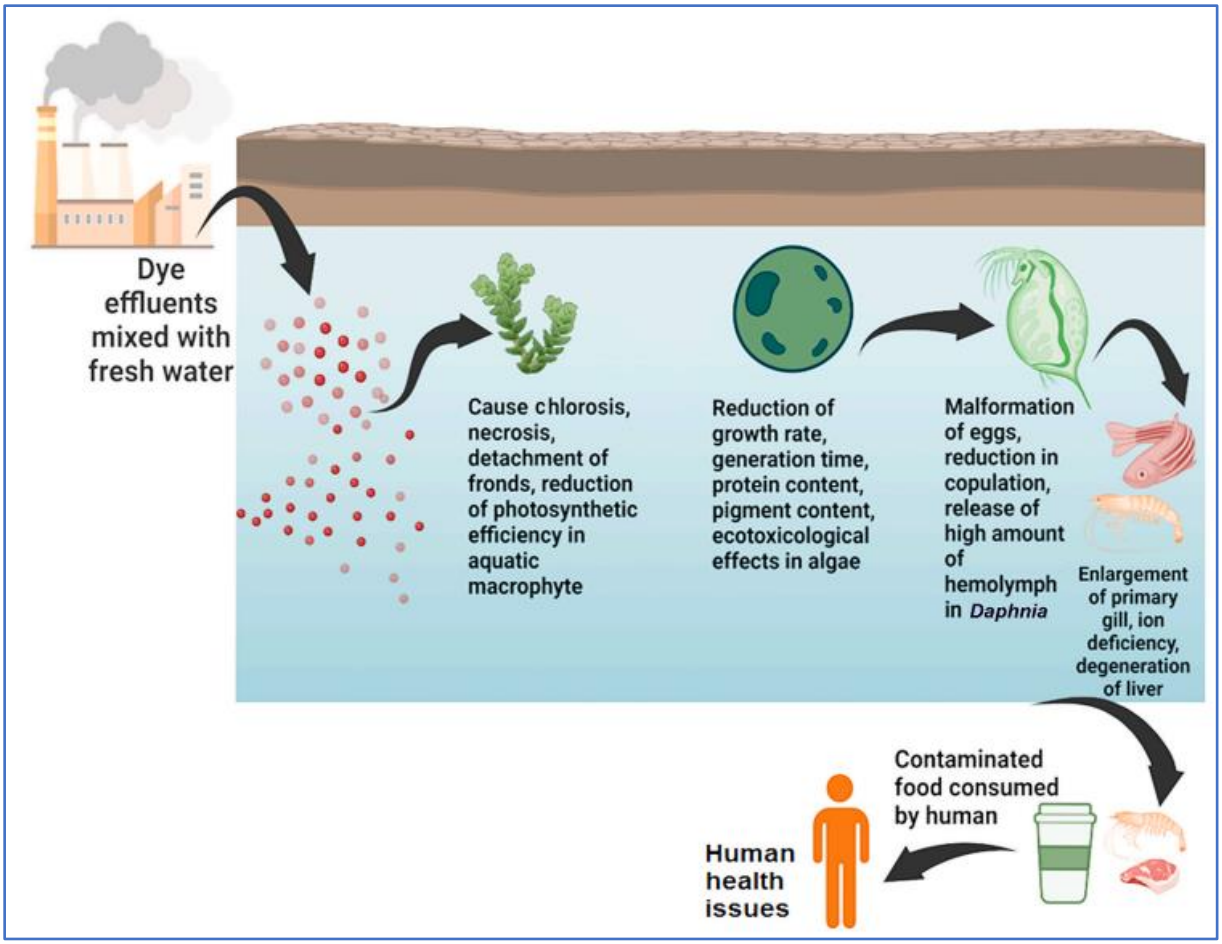


Fig. I.11 : Entrée des effluents de colorants textiles dans le corps humain par la chaîne alimentaire (Dutta et al., 2024)

En effet, les colorants sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation (Bentahar., 2016).

Les colorants peuvent altérer la transparence de l'eau en absorbant la lumière du soleil, ce qui affecte la photosynthèse des plantes aquatiques et réduit la disponibilité de l'oxygène dissous nécessaire aux organismes aquatiques. Certains colorants textiles contiennent des produits chimiques toxiques et des métaux lourds qui peuvent être libérés dans l'eau lors du lavage des textiles colorés. Ces substances peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques, perturbant leur physiologie, leur comportement et leur reproduction. Les colorants peuvent favoriser la croissance excessive d'algues en fournissant des nutriments supplémentaires, ce qui entraîne une eutrophisation des plans d'eau et des effets dommageables sur la biodiversité aquatique.

Selon, plusieurs études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérogènes pour l'homme (Chen., 2006 ; Tsuda et al., 2000). Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque (Bentahar., 2016).

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante (Gautam., 2015)

De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes (Srivastava et al., 2004).

L'impact des colorants textiles sur les écosystèmes aquatiques est une préoccupation majeure en raison de leur potentiel de pollution et de perturbation des habitats aquatiques. La réglementation stricte de l'utilisation et du rejet des colorants textiles, ainsi que le développement de technologies de traitement des eaux usées plus efficaces, sont essentiels pour réduire leur impact sur les écosystèmes aquatiques et préserver la santé des écosystèmes aquatiques pour les générations futures.

I.4.4. Les principales méthodes de traitement des colorants de textile

Les effluents textiles contiennent des concentrations variées de colorants qui contaminent l'environnement. Plusieurs méthodes physiques, chimiques, biologiques, physico-chimiques, et électrochimiques sont disponibles pour le traitement des effluents de textile. Cependant, elles peuvent être coûteuses et incapables de dégrader complètement les colorants aromatiques

I.4.4.1. Traitement Physico-Chimique :

- *Coagulation/Floculation*

La coagulation et la floculation sont des étapes fondamentales dans le traitement des eaux usées et la production d'eau potable. La coagulation commence par l'ajout de produits chimiques, tels que les sels de fer ou d'aluminium, qui neutralisent les charges électriques des particules fines en suspension, permettant ainsi leur agglomération. Suit la floculation, où des agents floculants, généralement des polymères, sont ajoutés pour encourager les petites particules agglomérées à former des amas plus grands et plus lourds, appelés flocs. Ces flocs peuvent ensuite être facilement séparés de l'eau par décantation, filtration ou flottation. Ces

processus sont cruciaux non seulement pour améliorer la qualité de l'eau, mais aussi pour réduire la quantité de contaminants avant d'autres traitements biologiques ou chimiques (Droste., 1997)

I.4.4.2. Traitement Biologique

- *Traitement aérobie et anaérobie*

Le traitement biologique des eaux usées comprend les processus anaérobies et aérobies, qui utilisent des micro-organismes pour dégrader les substances organiques polluantes.

Dans le traitement anaérobie, les micro-organismes décomposent la matière organique en l'absence d'oxygène, produisant du biogaz, principalement composé de méthane et de dioxyde de carbone. Ce processus est efficace pour traiter les déchets à forte charge organique, comme les rejets issus de l'industries agroalimentaires.

Le traitement aérobie utilise des bactéries qui nécessitent de l'oxygène pour fonctionner. Ce mode de traitement est efficace pour les eaux usées municipales et certaines eaux industrielles, car il réduit non seulement la charge organique mais permet aussi la nitrification, un processus clé pour éliminer l'azote. La sélection entre anaérobie et aérobie dépend des spécificités de l'eau à traiter et des objectifs environnementaux et économique (Metcaft et Eddy., 2014).

I.4.4.3. Traitement Électrochimique

- *Électrocoagulation (EC)*

L'Électrocoagulation (EC) est une méthode de traitement des eaux usées qui utilise des courants électriques pour générer in situ des ions métalliques à partir d'électrodes, souvent en fer ou en aluminium. Ces ions facilitent la coagulation des contaminants, y compris les colorants, en formant des flocons qui peuvent être facilement retirés par sédimentation ou filtration. Cette technologie est reconnue pour son efficacité, sa simplicité de mise en œuvre et sa capacité à traiter une large gamme de polluants (Mollah et al., 2004).

- *Électro-Floculation (EF) :*

L'électro-floculation (EF) est une méthode de traitement des eaux usées qui combine l'électrocoagulation avec la floculation pour éliminer les contaminants. Dans ce processus, des électrodes insérées dans l'eau génèrent des ions par oxydation et réduction, facilitant ainsi la formation de flocs à partir des particules contaminantes. Ces flocs plus lourds peuvent ensuite

se déposer ou être filtrés plus facilement. L'EF est particulièrement efficace pour enlever les colorants, les métaux lourds et les matières organiques des eaux industrielles. Elle est appréciée pour sa simplicité d'utilisation et son faible impact environnemental, car elle réduit la nécessité d'ajouter des produits chimiques externes. Cette technologie offre une alternative prometteuse pour les industries cherchant à améliorer leur conformité environnementale et à réduire leurs coûts de traitement (Chen., 2004).

I.4.4.4. Procédés d'Oxydation Avancée (AOP)

- *Photocatalyse UV, Ozone :*

La photocatalyse UV et l'ozone sont des technologies avancées de traitement de l'eau qui utilisent respectivement la lumière ultraviolette et l'ozonation pour dégrader les polluants organiques et inorganiques. La photocatalyse UV implique l'utilisation de catalyseurs, typiquement le dioxyde de titane (TiO2), qui sont activés par l'UV pour produire des radicaux libres capables de décomposer les contaminants. L'ozone, puissant oxydant, réagit rapidement avec les polluants, transformant les composés organiques complexes en substances plus simples et moins nocives (Andreozzi et al., 1999). Ces méthodes sont particulièrement efficaces contre les microorganismes et les composés chimiques résistants aux traitements conventionnels. En outre, ces techniques ont l'avantage de ne pas produire de sous-produits nocifs, contribuant à une approche plus écologique du traitement de l'eau.

I.4.4.5. Méthodes Membranaires

- *Osmose Inverse, Nanofiltration :*

L'osmose inverse et la nanofiltration sont des technologies de filtration membranaire utilisées pour purifier l'eau en éliminant les solutés de très petite taille. L'osmose inverse utilise des membranes semi-perméables pour retenir des particules jusqu'à la taille des ions, ce qui la rend idéale pour des applications telles que la désalinisation de l'eau de mer ou la purification de l'eau potable. La nanofiltration, quant à elle, permet de passer des particules légèrement plus grandes et est souvent utilisée pour enlever des substances organiques spécifiques, des métaux lourds, et des duretés comme le calcium et le magnésium (Van der Bruggen et Vandecasteele., 2003) Ces technologies sont appréciées pour leur efficacité énergétique et leur capacité à fonctionner sans l'ajout de produits chimiques, ce qui les rend particulièrement adaptées aux normes environnementales actuelles.

Chapitre II :

Procédé d'électrocoagulation

II.1. Introduction

Le procédé d'électrocoagulation (***EC***) est une technologie peu couteuse et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux contenant des huiles, des graisses, des métaux lourds et d'autres contaminants difficiles à éliminer par des méthodes conventionnelles. Cette technique implique l'utilisation d'électrodes, généralement en aluminium ou en fer, entre lesquelles un courant électrique est appliqué. Le passage du courant entraîne la dissolution de l'anode, en libérant des ions métalliques qui réagissent avec les impuretés des eaux usées pour générer des flocs d'hydroxyde de métal qui peuvent être facilement éliminés par sédimentation ou filtration (Mollah et al. 2004)

En outre, cette technologie offre l'avantage de réduire la quantité de produits chimiques nécessaires, en minimisant ainsi l'impact environnemental. L'efficacité de l'EC peut être influencée par plusieurs paramètres, tels que le type d'électrode, l'intensité du courant et le pH de l'eau traitée.

II.2. Contexte historique et développement du processus d'électrocoagulation

Le concept de base de l'EC, qui consiste à utiliser des courants électriques pour générer des coagulants directement dans l'eau à traiter, remonte aux premières applications au début du 20eme siècle. En 1889, dans une station d'épuration à *Londres* construite en *1889* en vue de l'épuration des eaux d'égout mélangées avec de l'eau de mer (Guohua Chen. 2004).

En *1909*, aux *Etats-Unis, Harries* déposa un brevet d'épuration des eaux usées par électrolyse avec des anodes sacrificatoires en aluminium et en fer. En *1940*, un dispositif de traitement a été réalisé, appelé "*coagulateur électrochimique*" dont le principe est de dissoudre électro- chimiquement l'aluminium constituant l'anode, celui-ci réagit en solution avec l'ion hydroxyde pour former in situ l'hydroxyde d'aluminium. L'hydroxyde flocule et coagule les solides en suspension purifiant ainsi l'eau. En 1946 aux États-Unis, le processus d'électrocoagulation a été appliquée pour éliminer la couleur de l'eau potable (Tir. M. 2009).

Dix ans plus tard (1956) en *Grande-Bretagne*, un dispositif d'EC utilisant des électrodes de fer a été employé pour traiter une eau de rivière. Pendant une vingtaine d'années, le procédé d'électrocoagulation a été peu développé du fait du coût élevé des investissements et de la mauvaise connaissance de ses avantages.

A partir des années 1970, le processus d'électrocoagulation occupe à nouveau une place fondamentale dans le traitement de l'eau. Cette technologie a donc été utilisée en Russie, en

Europe et en Amérique du Sud pour éliminer les produits chimiques inorganiques présent dans des eaux usées industrielles (Bharti et al. 2023).

En 1984, la technique d'EC a été introduite par Vik et al, dans une installation de traitement des eaux usées domestiques construite à Londres en 1889 (Vik et al. 1984). De plus, en Amérique du Nord, cette technique d'EC a débuté avec succès pour les industries minières et de transformation des métaux en 1980 (Emamjomeh et Sivakumar. 2009). Au cours des dernières décennies, l'intérêt pour l'utilisation du processus d'EC a considérablement augmenté en raison de ses divers avantages (Bharti et al. 2023). Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est en partie dû à la relative diminution des coûts d'investissement et d'exploitation et aussi au large spectre de polluants pouvant être éliminés.

En effet, l'électrocoagulation a pu convaincre par son meilleur rendement d'épuration par rapport à celui des méthodes classiques pour la diminution de la turbidité, de la demande chimique en Oxygène, du Carbone Organique Total (*COT*), des Matières en suspension, des minéraux, des colorants organiques, des huiles et de graisses. Comme tout procédé de traitement des eaux, l'efficacité de l'électrocoagulation est très influencée par les variations de la charge polluante.

II.3. Théorie d'électrocoagulation

II.3.1. Príncipe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est une technologie de traitement des eaux qui implique la production électrolytique de cations métalliques à partir d'un matériau sacrificiel (anode) pour la coagulation.

Le principe de l'EC repose sur l'utilisation de courants électriques pour générer des ions métalliques coagulants directement dans l'eau. La configuration d'une cellule d'EC de base est représentée sur la figure II.1. Lorsque le courant est appliqué, des agents coagulants (M^{n+}) sont libérés par l'oxydation du matériau de l'anode, qui neutralise les particules et forme des complexes d'hydroxydes métalliques (Shah et al., 2024). Pendant l'électrolyse, le matériau anodique subit une électro-oxydation et se dissout en solution et la cathode participe à la formation des bulles d'hydrogène ou d'oxygène à l'intérieur, favorisant l'électro-flottation des particules coagulées. (Garcia-Segura et al., 2017; Khandegar and Saroha, 2013). Un agitateur est utilisé pour maintenir le liquide et les boues uniformes dans le réacteur.

Dans ce processus, les mécanismes réactionnels dépendent des paramètres opérationnels et du type spécifique de polluants présents dans l'eau. De ce fait, l'adsorption, la coagulation et la flottation sont les principaux phénomènes responsables de la réduction des polluants (figure II.2).

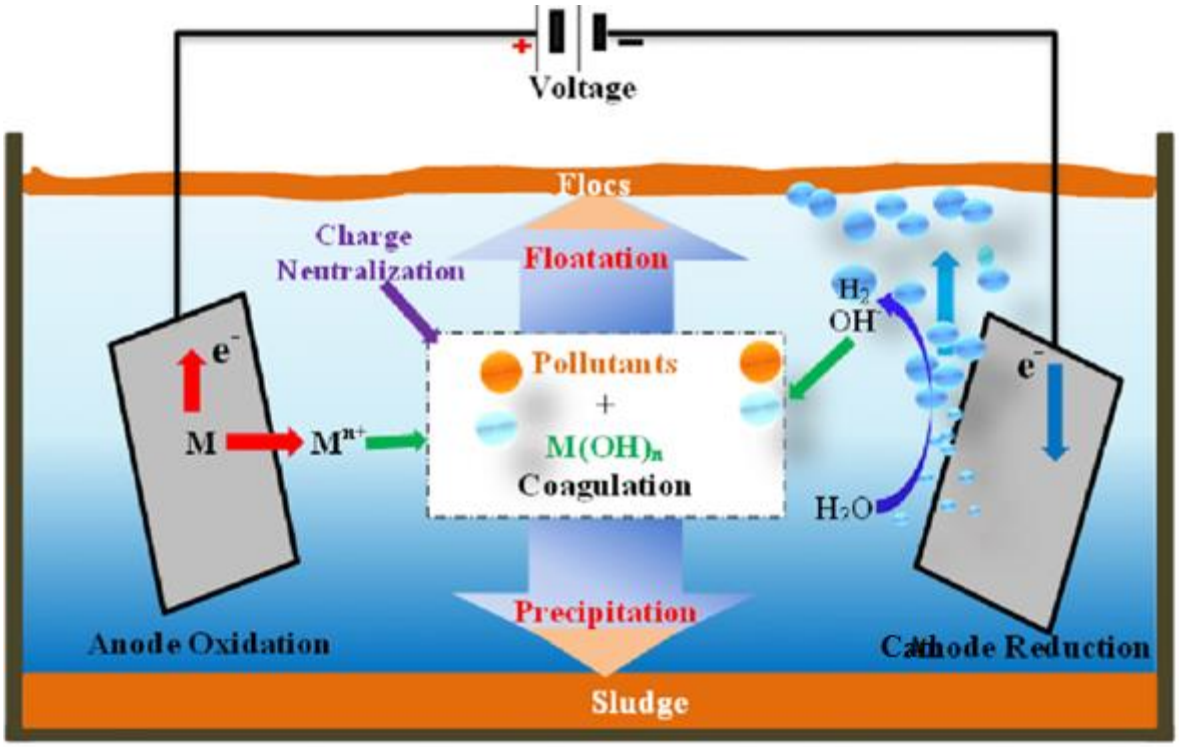


Figure II.1. *Schéma du principe de l'électrocoagulation (An et al., 2017)*

II.3.2. Réactions aux électrodes :

Au cours de l'électrolyse, l'électrode positif subit des réactions anodiques provoquant la dissolution des cations métalliques d'une anode sacrificielle (équation II.1) avec la formation simultanée d'ions hydroxyle et d'hydrogène gazeux à la cathode (Mollah et al., 2001) (équation II.2).

$$M_{(S)} \longrightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne^- \quad \text{.....(II.1)}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad \text{..... (II.2)}$$

De plus, de ces réactions, l'eau subit un processus d'oxydation au niveau de l'anode et produit de l'oxygène (O_2). À la cathode, la réaction de réduction se produit et conduit à la formation des ions métalliques de valence nulle. Les ions déchargés peuvent éliminer les polluants par des réactions chimiques ou par précipitations en agglomérant les composants

colloïdaux, puis en les éliminant par flottation électrolytique en utilisant l'hydrogène gazeux ($H_{2(g)}$) produit (Chen, 2004).

Le processus suit trois étapes successives ;

- Production de coagulants à partir de l'oxydation électrolytique d'une anode sacrificielle,
- Déstabilisation des suspensions organiques et particulaires et formation de flocs,
- Agrégation de particules déstabilisées et formation de boues (De & Tiwari, 2018).

Les mécanismes de réactions en utilisant des électrodes en aluminium (Al) et en fer (Fe) sont discutés dans la section suivante (Holt et al., 2005; Vik et al., 1984; Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Khandegar & Saroha, 2013; Bharti et al., 2023).

Réactions avec des électrodes en aluminium

Lorsque Al est utilisé comme matériau d'électrode, des espèces monomères cationiques telles que Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ (éq.II.3) sont produites à faible pH, et à pH approprié, elles sont transformées en $Al(OH)_3$ (éq. II.4) après polymérisation en $Al_n(OH)_{3n}$ (eq.II.5) (Zaied et al., 2020)

$$Al_{(S)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \quad \text{.....(II.3)}$$

$$Al^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)} \quad \text{.....(II.4)}$$

$$nAl(OH)_3 \longrightarrow Al_n(OH)_{3n} \quad \text{..... (II.5)}$$

Autres espèces ioniques telles que: $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ et d'autres complexes d'hydroxy polymères Al^{3+} peuvent être présents en fonction du pH de la solution (Sarkar et al., 2010).

La prédominance des espèces ioniques ou neutres est fonction des conditions opératoire telle que la température, le pH et de la présence d'autres espèces chimiques (Vik et al., 1984). Cette prédominance est exprimée sous forme d'un diagramme (Figure II.2), mettant en évidence l'évolution de la concentration, sous forme de log [Al(III)], en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés (Chen, 2004).

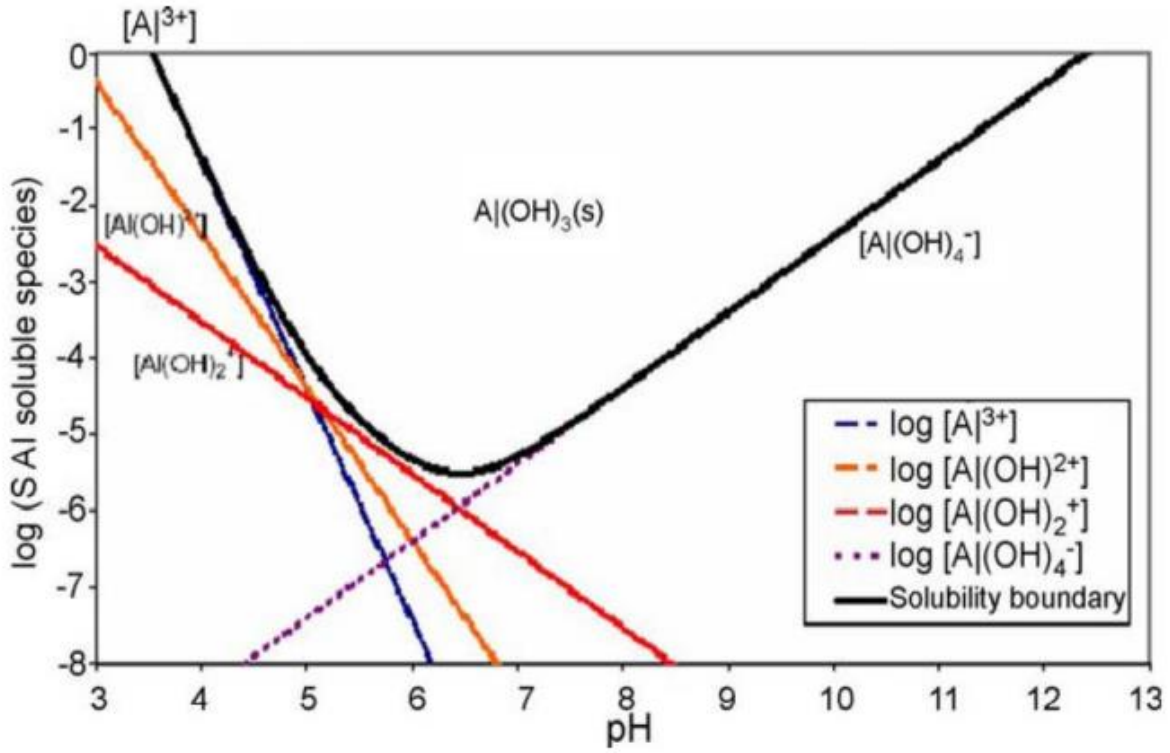


Fig. II.2: Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH) 3(s) en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires.

Réactions avec des électrodes en Fer

Lorsque le fer est utilisé comme matériau d'électrode, les réactions d'oxydation sur l'anode produisent de l'hydroxyde de fer, Fe $(OH)_n$, où n = 2 ou 3. Deux mécanismes de traitement sont disponibles pour les électrodes de Fe, le premier mécanisme étant destiné à la génération de Fe $(OH)_3$ et le deuxième mécanisme concerne la génération de $Fe(OH)_2$. (Daneshvar et al., 2006 ; Zodi et al., 2009).

Mécanisme 1

Réaction à l'Anode

$$4Fe_{(S)} \longrightarrow 4F^{2+}_{(aq)} + 8e^- \quad \text{(II.6)}$$

$$4F^{2+}_{(aq)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+_{(aq)} \quad \text{(II.7)}$$

Réaction à la Cathode

$$8H^+_{(aq)} + 8e^- \longrightarrow 4H_{2(g)} \quad \text{(II.8)}$$

Réaction totale

$$4Fe_{(S)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H_{2(g)} \quad \text{.....(II.9)}$$

Mécanisme 2

Réaction à l'Anode

$$Fe_{(S)} \longrightarrow F^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{.....(II.10)}$$

$$F^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad \text{..... (II.11)}$$

Réaction à la Cathode

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad \text{.....(II.12)}$$

Réaction totale

$$Fe_{(S)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \quad \text{.....(II.10)}$$

Autres hydroxo-complexes monomères et polymères tels que : Fe $(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)_2^+$, Fe $(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ peut être également présent en fonction du pH de la solution (Aziz et al., 2016 ; Song et al., 2017). Les complexes polymériques formés sont capables d'éliminer les polluants dissous et insolubles par des phénomènes d'adsorption, de complexation ou de précipitation.

II.3.3. Mode de connexion des électrodes

Trois principaux modes de connexion électriques sont rencontrés lors du traitement par électrocoagulation. Il s'agit des modes monopolaire en série, monopolaire en parallèle et bipolaire en série. La figure II.3 représente le mode de connexion des électrodes :

Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.

- *Connexion monopolaire en parallèle (MP-P)*

Dans les systèmes monopolaires, toutes les anodes (+) sont connectées entre elles, et de même, toutes les cathodes (−) sont également connectées entre elles et leurs deux faces sont actives avec la même polarité.

Dans la configuration monopolaire en parallèle, une anode sacrificielle est directement liée à une autre anode. Des dispositions similaires pour les cathodes existent également. Il s'agit

d'un agencement simple d'une cellule d'EC avec quelques anodes et quelques cathodes disposées en parallèle (Koba et al., 2020 ; Mollah et al., 2001). Cette approche réduit la résistance totale du circuit, permettant l'utilisation de tensions plus basses et améliorant l'efficacité énergétique du système. La défaillance d'une électrode n'affecte pas le reste du système, ce qui confère une plus grande fiabilité et une facilité de maintenance. Cette méthode est idéale pour les traitements à grande échelle où la durabilité est cruciale.

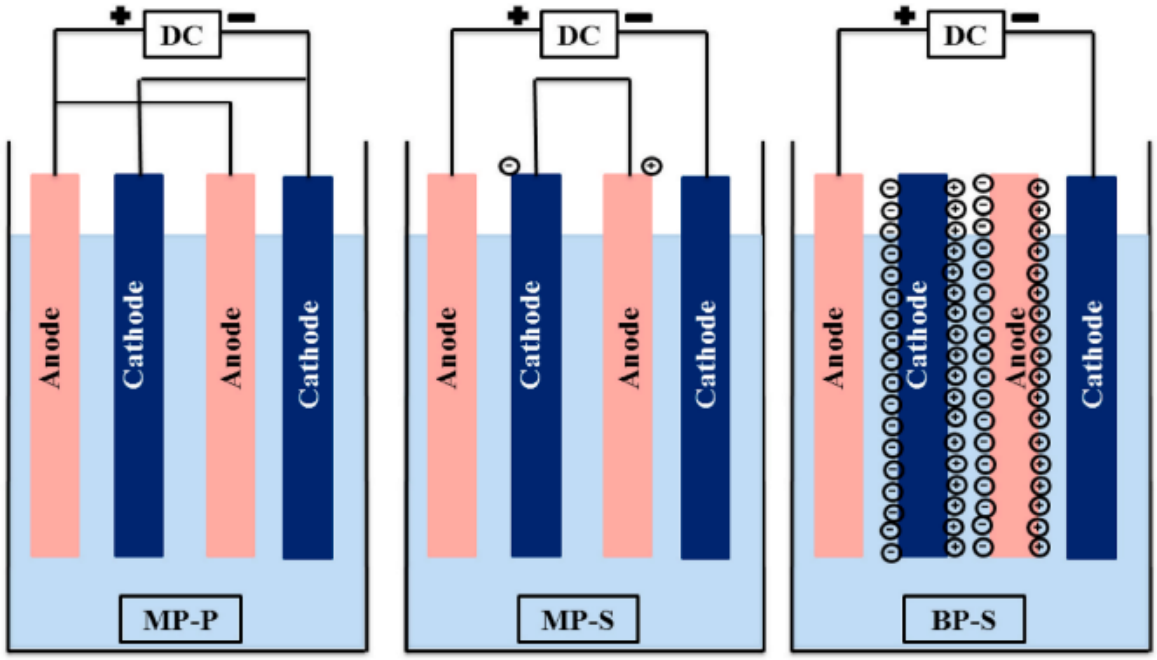


Fig. II.3. Différents modes de connexion des électrodes, monopolaire en parallèle (MP-P), monopolaire en série (MP-S) et bipolaire en série (BP-S) (Zaied et al., 2020).

- *Connexion monopolaire en série (MP-S)*

Dans l'arrangement en série monopolaire, la paire anode-cathode individuelle est connectée en interne et n'est pas liée aux électrodes externes.

La connexion monopolaire en série est utilisée dans les systèmes d'électrocoagulation pour assurer une distribution uniforme du courant à travers les électrodes. La paire anode-cathode individuelle est connectée en interne et n'est pas liée aux électrodes externes (Zaied et al., 2020).

Cette configuration favorise un traitement homogène mais peut nécessiter des tensions plus élevées pour surmonter la résistance accrue du système, ce qui peut entraîner une consommation d'énergie plus importante.

- *Connexion bipolaire série (BP-S)*

Dans le système bipolaire, les électrodes sont polarisées où le côté de l'électrode face à l'anode est polarisé négativement (−) et vice versa de l'autre côté face à la cathode (+). Cette arrangement (BP-S) est caractérisée par des électrodes qui agissent à la fois comme anode et cathode, sans connexion externe directe aux pôles. Cette configuration permet une utilisation plus efficace de chaque électrode et réduit la consommation globale d'énergie. Elle favorise également une distribution plus équilibrée du courant et une réduction des chutes de tension entre les électrodes, optimisant ainsi l'efficacité du traitement.

Le mode BP-S se caractérise par une connexion simple qui nécessite peu de maintenance. Cependant, dans les réacteurs d'EC, cet arrangement est vicié par la perte de courant (Kobya et al., 2020).

II.3.4. 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 réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée de temps d'électrolyse à un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{ItM}{nF} \qquad \text{..... (II.11)}$$

Avec :

m : 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 (96500 $C.mol^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée. (Chen, 2004).

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion. Dans le mode bipolaire, pour (P) électrodes, le système sous tension est constitué de (P-1) anode et la masse dissoute s'exprime par :

$$M_{Th} = \frac{ItM}{nF}(P-1) \qquad \text{(II.12)}$$

Si le modèle d'électrolyse comprend p électrodes, et est alimenté par un liquide ayant un débit Q_e, alors

$$C = \frac{m(P-1)}{\varphi e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II.12)}$$

Avec :

C : débit massique de métal dissous ($kg.h.m^{-3}$).

Qe : débit d'alimentation de la cellule ($m^3.h^{-1}$).

p : nombre d'électrodes.

m : quantité théorique de métal dissous (kg).

Si d'autres réactions électrochimiques se déroulent simultanément, le courant d'électrolyse n'est pas entièrement utilisé par la réaction d'oxydation. (Khelifa et al., 2004)

II.3.5. Rendement faradique :

Il est défini comme étant le rapport entre la quantité du métal dissous expérimentalement (Δm_{exp}) et la quantité du métal consommé théoriquement (Δm_{th})

$$\phi = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{th}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II.13)}$$

A partir de la loi de Faraday, il est possible d'estimer la masse d'électrode consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (Kobya et al., 2010).

$$R_{anode} = \frac{M_{\exp\, dissoute}}{M_{Th\ (donnée\ par\ la\ loi\ de\ Faraday)}} \times 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(II.13)}$$

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

$$R_{cathode} = \frac{M_{\exp formée}}{M_{Th\ (donnée\ par\ la\ loi\ de\ Faraday)}} \times 100 \quad \text{..... (II.14)}$$

II.3.6. Energie consommée

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

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad \text{.....(II.15)}$$

Avec :

E : énergie consommée (KWh/m^3)

U : tension d'électrolyse (volt)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

t : temps d'électrolyse (h)

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

II.4. Les facteurs influençant le processus d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique très utilisée dans le domaine de traitement des eaux car elle a montré son efficacité et flexibilité pour l'élimination de plusieurs particules colloïdales et polluants, mais elle est également très influencée par quelques paramètres (figure II.4).

- **La nature du matériau d'électrode.**

Dans chaque nouvelle technologie, les matériaux jouent un rôle important. Les électrodes est la partie la plus importante dans l'installation d'un traitement électrochimique donc leur choix faut être bien précis.

- **Le pH initial du milieu** :

Le pH de la solution détermine la spécification des ions métalliques. Le pH influence l'état des espèces en solution et la solubilité des produits formés. Ainsi le pH de la solution affecte le rendement global et l'efficacité de l'électrocoagulation. Le pH de la solution peut être aisément change.

L'efficacité du processus EC est influencée par divers paramètres opérationnels, notamment la distance entre les électrodes, le pH de la solution, le type d'électrodes, la densité de courant appliquée et la configuration des électrodes. Par exemple, le pH et la concentration des ions métalliques coagulants dans la solution peuvent affecter la formation de flocs (Liu et al., 2021 ; Zhao et al., 2021).

La figure II.4, illustre les paramètres clés qui ont un impact sur l'efficacité du processus EC.

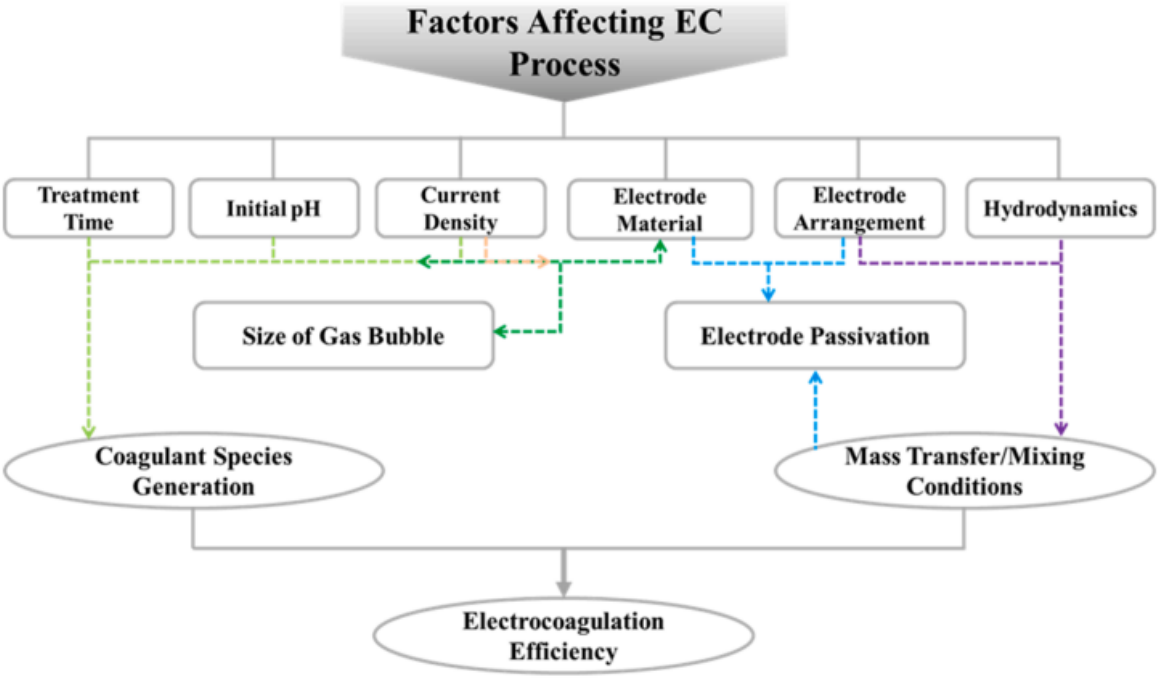


Fig. II.4 : Présente les différents facteurs qui ont un impact sur l'efficacité d'EC.

II.5. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation :

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau qui présente des avantages et des inconvénients.

II.5.1. Les avantages d'électrocoagulation

- ✓ L'électrocoagulation peut traiter efficacement une large gamme de contaminants, y compris les métaux lourds, les particules en suspension, et les matières organiques (Mollah et al., 2001).

- ✓ Cette méthode réduit la nécessité d'ajouter des coagulants chimiques externes, ce qui diminue les risques pour la santé et l'environnement associés à leur manipulation et leur élimination (Kobya., 2003).
- ✓ L'électrocoagulation est un processus relativement simple qui peut être facilement automatisé, réduisant ainsi les besoins en surveillance et en main-d'œuvre (Chen et al., 2002).
- ✓ La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.
- ✓ Les flocs formés par l'EC sont semblables aux flocs obtenus par floculation chimique, sauf que les flocs d'EC tendent à être beaucoup plus large, plus stable et peut donc être séparé plus rapidement par filtration.

II.5.2. Les inconvénients d'électrocoagulation

- ✓ L'un des principaux inconvénients de l'électrocoagulation est sa consommation énergétique, qui peut être substantielle selon l'ampleur et les spécificités du traitement (Gurses et al., 2012).
- ✓ Le processus génère des boues qui peuvent contenir des contaminants concentrés et doivent être traitées ou éliminées de manière appropriée, ce qui peut augmenter les coûts et les défis environnementaux (Holt et al., 2007).
- ✓ Les électrodes utilisées dans l'électrocoagulation peuvent se corroder ou s'encrasser avec le temps, nécessitant des remplacements réguliers, ce qui augmente les coûts d'exploitation (Can et al., 2003).

Tableau II.1. Principales applications d'EC dans l'élimination des effluents

Type d'effluent	**Electrodes utilisés**	**Conditions opératoires**	**Efficacité d'élimination**	**Référence**
Effluents textiles	Fe et Al	DCO, MES, COT, Turbidité	98% abattement de turbidité, 77% DCO	Kobya *et al*. (2003)
Effluent textile synthétique	Al et Fe	DCO, DBO, MES, Chlorures, TKN, Dureté, Sulfate	99% d'abattement de MES, 62% de DCO, 47% de TKN,	Raju *et al*. (2008)
CI acide orange10	Fe	CI acide orange 10	60% d'abattement de CI acide orange par EC	Muthukumar *et al*. (2007)

Solutions de bleu de methylène et de l'eosine jaune	acier	Couleur DCO	Boue 5 à 15min suffisantes à décolorer les deux effluents Durant EC, on a 1,5 kWh/m^3 énergie, 0,22 à 0,3kg/m^3 de boue et 89 et 74% d'abattement de DCO pour methylène et eosine respectivement	Golder *et al*. (2005)
Colorant réactif de textile et effluent textile	Al	DCO Couleur	Efficacité d'EC influencée par le temps et i. Couleur éliminée à 90-95% et DCO à 30-36%	Alinsafi *et al*. (2005)
Effluent de tannerie	Al, Fe, Ir/Ta/Ru	MES, Cr, Sulfures, pathogènes, DCO,	DBO MES, Cr VI, Sulfures, éliminés à 95%, pathogènes éliminés à 99,97%, EC plus efficace sur la DCO, DBO que la CC et la sédimentation	Murugananthan *et al*. (2004)
Effluent basique textile	Fe	Couleur	DCO Abattement 100% de couleur et 84% de DCO La potentiel zêta montre que $Fe(OH)_2$ est responsable de la coagulation	Zaroual *et al*. (2006)
Couleur Orange II en solution aqueuse	Fe	Couleur orange II et DCO	Plus de 84% d'élimination de DCO, plus de 98% d'élimination de couleur Densité de courant optimale de 34,6 A/m^2	Daneshvar *et al*. (2003)

Chapitre III :

Introduction aux plans d'expériences

III.1. Introduction

Traditionnellement, la plupart des chercheurs effectuent des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Malheureusement, cette stratégie couramment utilisée pour mener ces expériences sont souvent coûteuses et peu performantes et elles conduisent à de nombreuses expériences difficilement exploitables.

La planification d'expériences, ou "Design Of Experiments" (DOE), est une méthode statistique utilisée pour déterminer systématiquement l'effet de différentes variables sur un processus. Cette approche permet d'optimiser le processus en identifiant les facteurs les plus influents. Le DOE est essentiel dans divers domaines tels que la recherche scientifique, l'ingénierie, et la qualité industrielle, car il aide à réduire les coûts et à améliorer l'efficacité. En planifiant soigneusement les expériences, les chercheurs peuvent obtenir des données fiables et significatives, facilitant ainsi la prise de décisions basées sur des preuves. Le DOE examine également les interactions entre variables pour fournir une compréhension approfondie des processus étudiés (Montgomery., 2017)

Ce chapitre traite plus spécifiquement le plan d'expériences, la méthodologie de surface de réponse (RSM) et les déférents plans associés à cette méthode.

III.2. Définition des objectifs de l'expérience :

Définir les objectifs d'une expérience est une étape cruciale dans la planification d'expériences. Cette définition claire et précise des objectifs guide à la sélection des facteurs à étudier, le choix du plan expérimental approprié, et les méthodes d'analyse des données. Un objectif bien formulé permet également d'assurer que l'expérience répondra aux questions de recherche pertinentes et contribuera efficacement à la prise de décision (Box et al., 2005). La figure III.1, illustre les démarches nécessaires de la planification d'expériences.

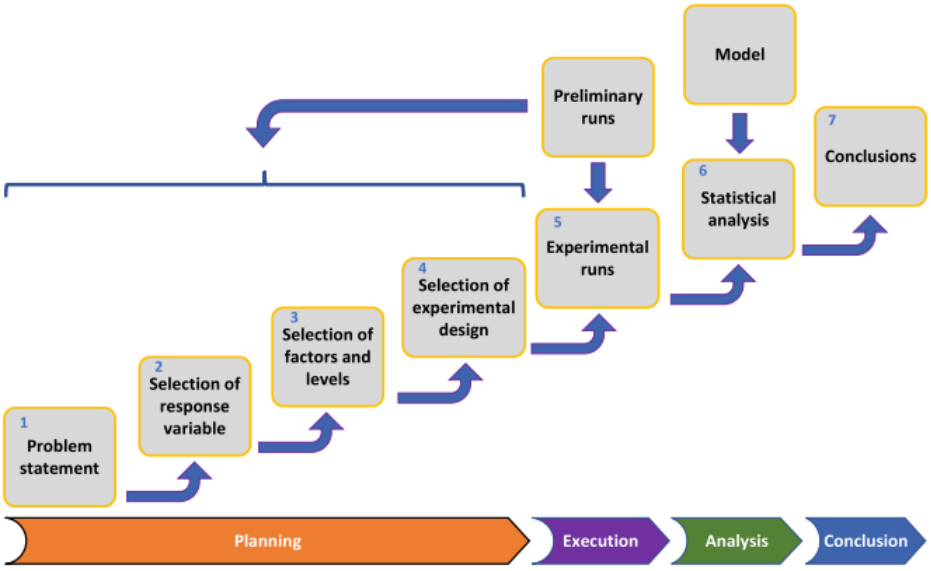


Fig. III.1. Démarches de la méthodologie des plans d'expériences (Roman-Ramirez et Marco., 2022)

III.3. Notion du domaine expérimental

III.3.1. Sélection des Facteurs et des Niveaux dans un plan d'expériences :

La sélection des facteurs et des niveaux dans la conception d'expériences est une étape nécessaire pour garantir la robustesse et la validité des résultats obtenus. Les facteurs sont les variables indépendantes que les chercheurs choisissent de manipuler dans une expérience, tandis que les niveaux représentent les différentes valeurs que ces facteurs peuvent prendre. Cette sélection doit être minutieuse et basée sur une compréhension approfondie du phénomène étudié et des objectifs de recherche. (Montgomery., 2017).

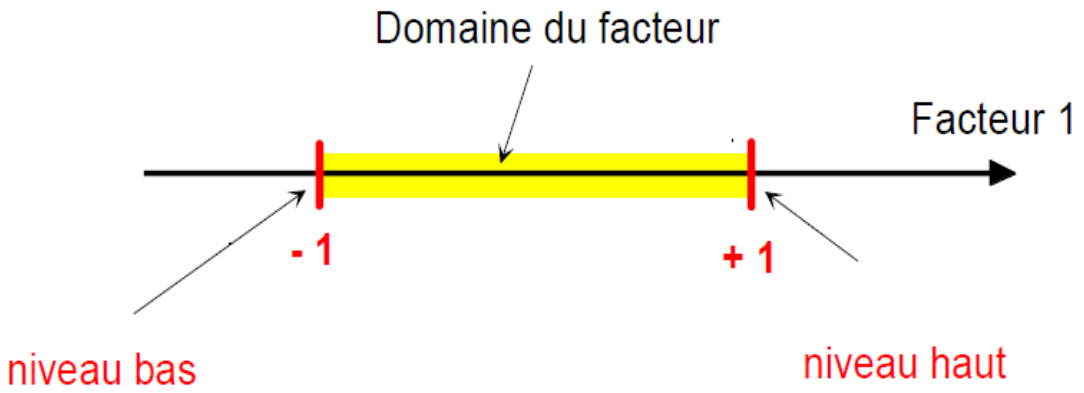


Fig. III.2: Domaine de variation d'un facteur en tre deux niveau (-1) et (+1)

Dans le langage des plans d'expériences, le facteur varie entre un niveau bas (-1) et un niveau haut (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur (Figure III.2) (Goupy, 2010).

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus (figures III.3) (Box et al. 2005).

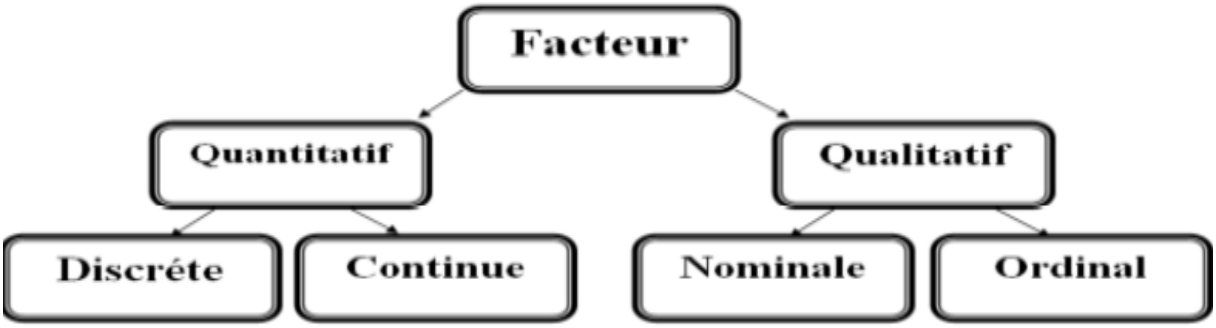


Fig III.3 : Les différents types de facteur

Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux. Le regroupement des domaines des facteurs définit le « ***domaine d'étude*** ». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais (Figure III.4).

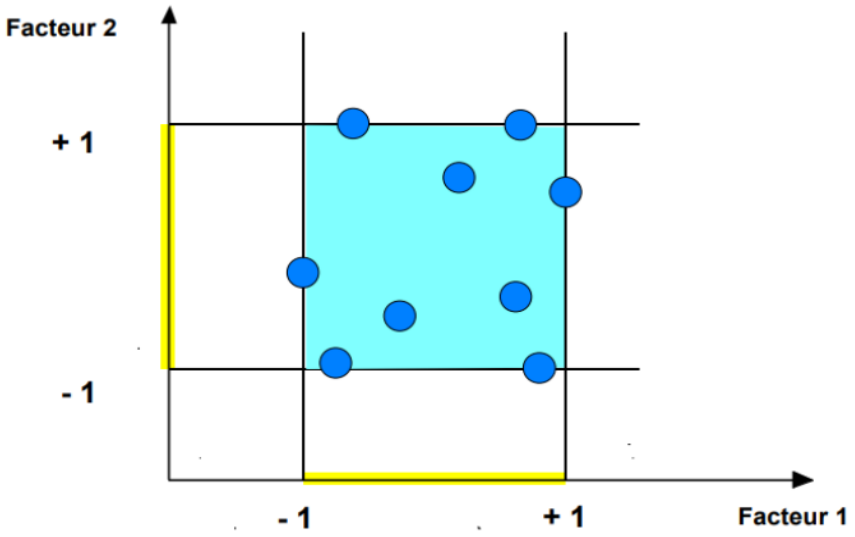


Fig. III.4: Domaine d'étude a deux facteurs

III.3.2. Sélection de la réponse

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. La réponse est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse Y peut être exprimée sous la forme Y = f (X_1, X_2, X_3, …, X_n) où f est la relation fonctionnelle qui lie la réponse aux n facteurs X_1, X_2, X_3, …, X_n (Montgomery, 2017)

De point de vue statistique, la réponse expérimentale est une variable aléatoire dont on observera les résultats mesurés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales (Box et al., 2005).

III.3.3. Coordonnées centrées réduites

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

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, X, est donné par la formule suivante : (Montgomery, 2017).

$$X_i = \frac{A - A_0}{PAS}$$

III.3.4. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences définit les essais à réaliser. Elle comprend une première colonne qui définit les essais et les autres colonnes indiquent les coordonnées des points expérimentaux.

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées (tableau III.1.) (Cochran & Cox, 1957). L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspondant à la valeur des niveaux que prend la $j^{éme}$ variable à la $i^{éme}$ expérience.

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

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

III.4. Types des plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences :

- *Les plans de criblage* : dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences (Box, Hunter, & Hunter, 2005).
- *Les plans pour surface de réponse* : dont l'objectif est de trouver une relation mathématique (modèle) qui lie les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle. Ce modèle peut être aussi utilisé à des fins d'optimisation du processus étudié (Montgomery, 2013).
- *Les plans des mélanges* : qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus (Cornell, 2002).

III.4.1. Intérêt des plans d'expériences

➢ Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;

➢ Détection des interactions éventuelles ;

➢ Détermination des résultats avec une bonne précision ;

➢ Détermination rapide des facteurs influents avec un minimum d'expériences ;

➢ Optimisation de l'organisation des essais de façon à obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'essais ;

➢ Minimisation du coût d'obtention d'une information fiable (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2016).

III.5. Modélisation en surface de réponse :

La méthodologie de surface de réponse est une procédure visant a déterminé une relation entre les paramètres indépendants d'entrée et les données de sortie (réponse). Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante Y, dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs), X_1, X_2, …, X_k, permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse.

L'ensemble de points du domaine expérimental à une ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (figure III.5).

La méthodologie de surface de réponse est une combinaison des techniques statistiques et mathématiques utiles pour le développement, l'amélioration, et l'optimisation des processus,

elle est largement utilisée dans le monde industriel, particulièrement lorsque plusieurs variables d'entrer influencent les résultats (les variables de sortie) (Khuri & Cornell, 1996).

.

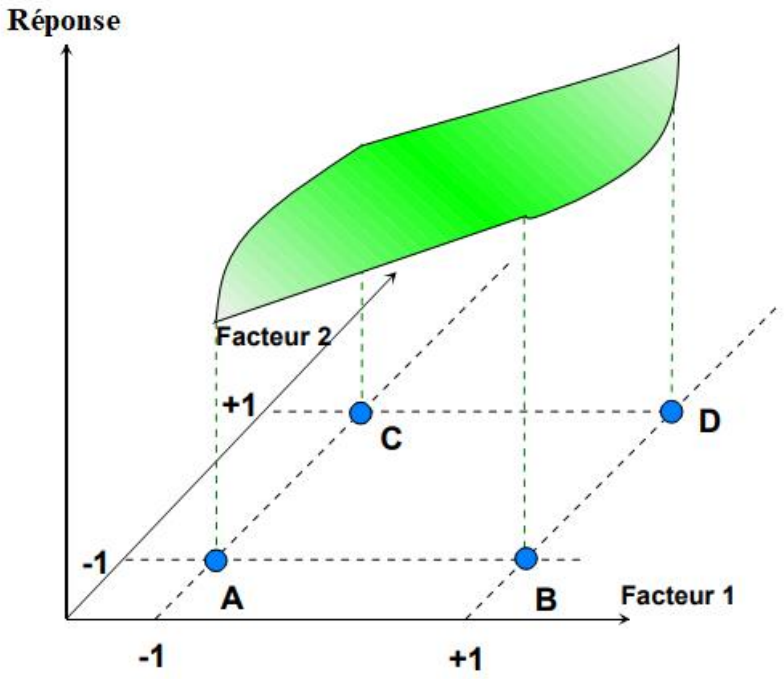


Figure III.5 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude sous forme de surface de réponse (Myers et al, 2016)

III.5. Modèle mathématique :

Un modèle est une représentation de la réalité, il est une simplification de la réalité car s'il en avait tous les attributs, il s'agirait non plus d'un modèle mais de la réalité (Box et Draper, 1987).

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

$$Y=f(x_1, x_2, x_3 \ldots x_k) \qquad \text{(III.1)}$$

Où : Y est la grandeur qui représente la réponse

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

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{1}^{k} \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

(III.2)

Dans lequel, β représente les coefficients du modèle à identifier (β_0 la constante, β_i les coefficients associés aux facteurs, β_{ii} les coefficients associés aux termes quadratiques et β_{ij} les coefficients associés aux interactions d'ordre 1), k désigne le nombre de facteurs x_i pris en considération dans le modèle(Kutner, et al 2004).

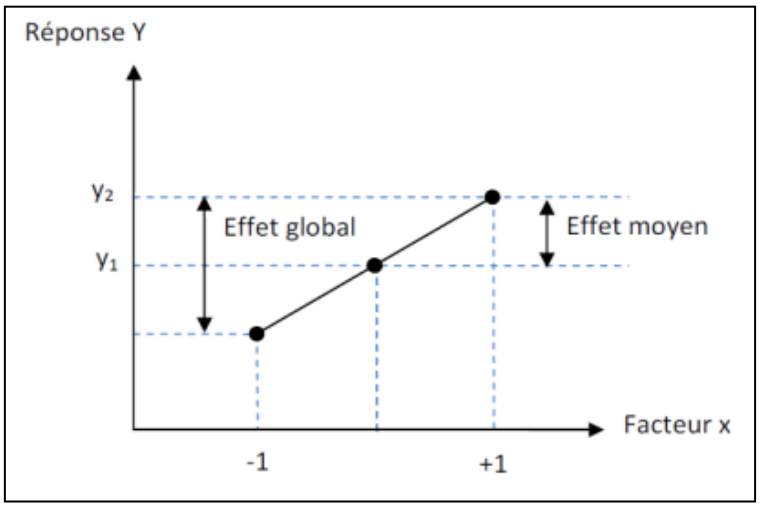
III.6. / Analyse des résultats :

L'analyse statistique des données est une étape fondamentale qui permet de tirer des conclusions fiables à partir des résultats expérimentaux. Une fois les données collectées et nettoyées, elles doivent être soumises à des techniques statistiques appropriées selon les objectifs de l'étude. Cela peut inclure des analyses descriptives pour résumer les données, des tests d'hypothèses pour examiner les relations entre variables, ou des modèles de régression pour prédire et expliquer les phénomènes observés.

L'utilisation de logiciels statistiques performants facilite la manipulation de grandes quantités de données et l'application de méthodes complexes. La significativité statistique, et les intervalles de confiance doivent être correctement évalués pour soutenir les conclusions tirées (Wu et al., 2011).

III.6.1. Calcul d'effets des facteurs :

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau (-1) à une autre valeur au niveau (+1) (Montgomery, 2013).
Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications (Kutner, Nachtsheim, Neter, & Li, 2004).



FigureIII.6. Illustration de l'effet d'un facteur.

III.6.2. Analyse de la variance :

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures Yi du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures (Snedecor & Cochran, 1989).

III.6.3. Qualité de modèle mathématique :

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produite par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences(Box & Draper, 1987). Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori(Montgomery et al., 2021).

III.6.4. Analyse graphique des résultats :

La représentation graphique permet une interprétation facile (visuelle) de l'effet des facteurs principaux et des interactions sur la réponse (Montgomery, 2017).

a. / Graphiques des effets principaux :

Puisqu'il est souvent difficile d'obtenir des informations en regardant une équation mathématique, les graphiques des effets principaux sont presque toujours importants. La représentation graphique des effets principaux peut être tracée à partir du tableau des réponses moyennes des effets principaux. Elle permet de :

• Montrer quels sont les facteurs qui ont un effet significatif et ceux qui ont un effet nul ou négligeable. La grandeur d'un effet est définie par la grandeur de la pente de la droite entre l'axe des abscisses et le tracé du graphique (Box, Hunter, & Hunter, 2005).

• Montrer si les facteurs ont un effet négatif ou positif. Cela dépend du signe de l'angle ; si l'angle est positif cela signifie que l'effet du facteur est positif. Si l'angle est négatif cela signifie que l'effet du facteur est négatif.

• Comparer les effets des différents facteurs. Cette comparaison est effectuée en fonction de la grandeur d'angle des différents facteurs (quel que soit son signe) (Montgomery, 2017).

b. / Graphiques des effets d'interactions :

Lorsque des interactions significatives existent entre les facteurs expérimentaux, les diagrammes d'effets principaux ne racontent pas toute l'histoire sur les facteurs qui

s'interagissent et peuvent même être trompeurs. Dans de tels cas, les graphiques d'interactions doivent être produits pour chaque paire de facteurs. La représentation graphique de l'effet d'une interaction peut être tracée à partir du tableau des réponses moyennes des interactions. Moins les lignes sont parallèles, plus une interaction significative est probable (Montgomery, 2017).

Chapitre IV :

Modélisation en surfaces de réponses et analyse statistique

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de l'efficacité d'élimination des colorants synthétique par le procédé d'électrocoagulation. La présence de ces composés organiques dans les eaux usées constitue un danger majeur pour l'environnement et pour la santé humaine. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant leur élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme il a été mentionné dans la partie théorique de ce mémoire, l'électrocoagulation est l'une des méthodes les plus appliquée dans l'épuration des eaux usées.

Ce chapitre a pour objectif la modélisation de l'élimination des colorants organiques, par le processus d'électrocoagulation. Pour réaliser ce travail nous avons opté pour la méthodologie de surface de réponse (*RSM*) et le plan Box-Behnken (*BBD*). Cette méthode permette notamment d'établir des modèles mathématiques prédictive faisant intervenir les facteurs qui affectent la réponse du système.

IV.2. Elimination du méthyl orange (MO) par électrocoagulation

Dans ce travail, nous allons exploiter les résultats des études antérieurs réalisées sur la décoloration d'une solution de méthylorange. Le méthylorange est colorant azoïque largement utilisé dans les laboratoires de chimie, notamment pour les titrations acido-basiques. De plus, le méthylorange est souvent choisi pour son faible coût et sa facilité d'utilisation dans les procédures analytiques standard (Harris, D.C., 2010).

Le traitement des rejets industriels contenant le méthylorange par électrocoagulation (EC) se présente comme une solution efficace pour adresser les problèmes environnementaux liés à la pollution par les colorants. L'efficacité de l'électrocoagulation pour éliminer le méthylorange peut atteindre jusqu'à 95-99%, ce qui en fait une technique particulièrement intéressante pour le traitement des eaux usées industrielles riches en colorants synthétiques (Asselin et al., 2008).

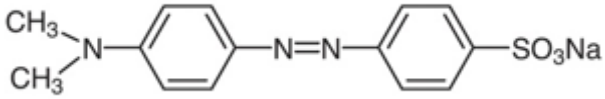
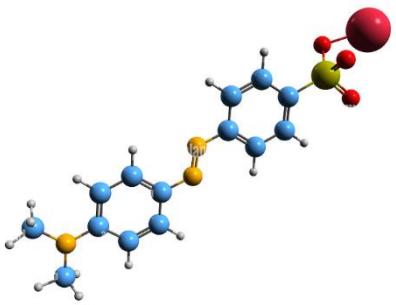
L'objectif principal de cette première partie de ce travail est d'évaluer l'élimination du méthylorange en étudiant les différents facteurs qui influent sur l'efficacité d'élimination.

IV.2.1. Propriétés physico-chimiques de méthylorange

Le méthylorange (MO) autrement appelée *Hélianthine* ou encore *orange de méthyle*, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-

rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé) (Khlelifi et al., 2018). Les principales propriétés physico-chimiques du MO sont présentées dans le tableau IV.1.

TableauIV.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de Méthylorange

Nom commerciale	Méthylorange
Nom chimique	Orange de méthyle
Famille	Colorant azoïque
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Apparence	Poudre orange
Point de fusion	>300 ^{0}C
Masse molaire (g/mol)	327.33
Masse volumique (g/cm^3)	1.28
Solubilité à 20 °C	5.20 g.l^{-1}
Longueur d'onde	457 nm
Constante d'acidité, pka	3.39
Structure chimique	 

IV.2.2. Construction du plan d'expériences

La synthèse bibliographique des travaux antérieurs menés sur le traitement des solutions colorées du méthylorange par électrocoagulation, nous ont permis de choisir les paramètres les plus influant sur l'efficacité d'élimination et leurs intervalles de variation. Trois facteurs ont été retenu pour cette modélisation en surface de réponse à savoir : Concentration initiale de méthylorange (A), la densité du courant (B) et le temps d'électrocoagulation (C). Les niveaux de variation des facteurs sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Facteurs et intervalles de variation

Variables réelles	Unité	Variables Codées	Niveau bas	Point central	Niveau haut
			-1	0	+1
A : [MO]	$mg.L^{-1}$	X_1	100	200	300
B : Densité de courant	$mA.cm^{-2}$	X_2	5	10	15
C : Temps d'EC	min	X_3	30	40	50

Le taux d'élimination (TE, %) a été choisi comme réponse et est calculé par l'équation suivante :

$$TE = \frac{[MO]_{\circ} - [\mathrm{MO}]_f}{[\mathrm{MO}]_{\circ}}$$

Avec : $[\mathrm{MO}]_0$ et $[\mathrm{MO}]_f$ sont les concentrations de méthylorange (MO) initiale et finale respectivement.

Un plan d'expériences de type Box-Behnken Design (*BBD*) est adopté pour la conduite de cette étude. Le BBD est principalement destiné à modéliser ou à s'adapter à des équations du second ordre [51]. La méthodologie de surface de réponse (*RSM*) a été utilisée pour étudier les principaux effets de la concentration initiale de méthylorange (*MO*), de la densité de courant et du temps de réaction. La fiabilité du modèle a été testée par analyse de la variance (*ANOVA*).

La matrice d'expériences pour trois facteurs, composé de 17 essais dont 5 essais au centre de domaine (13,14,15,16 et 17) et la réponse, taux d'élimination (TE %) est représenté sur le tableau VI.3.

Tableau IV.3 : Matrice d'expériences fourni par le plan *BBD*

N° d'exp	A: [MO] mg/L	B: densité du courant. mA/cm^2	C: Temps, min	Taux d'élimination TE, %
1	100	5	40	89,34
2	300	5	40	72,23
3	100	15	40	99,12
4	300	15	40	85,76
5	100	10	30	97,35
6	300	10	30	75,43
7	100	10	50	89,34
8	300	10	50	90,56
9	200	5	30	73,87
10	200	15	30	85,35
11	200	5	50	87,98
12	200	15	50	95,45
13	200	10	40	84,54
14	200	10	40	83,54
15	200	10	40	82,45
16	200	10	40	84,34
17	200	10	40	84,54

IV.3. Modélisation en surface de réponse (RSM)

La modélisation de surface de réponse (RSM) est un outil de modélisation pour l'explication et l'estimation de la réponse et de l'influence de l'interaction entre les variables indépendantes. Pour mettre en œuvre la méthodologie de surface de réponse (RSM), nous avons utilisé le logiciel de plan d'expériences, Design Expert (version 13). C'est un logiciel de traitement qui comprend plusieurs fonctionnalités. Il prend en charge les calculs d'analyse de la variance, les comparaisons des résultats statistiques et le traçage des graphes iso-réponses et surface de réponses.

IV.3.1. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de variance (ANOVA) est nécessaire pour évaluer l'influence des facteurs d'entrée sur le modèle proposé, et elle permet également de fournir une interprétation des données de sortie. Elle consiste essentiellement à partitionner la variation totale d'une expérience en éléments attribuables aux facteurs contrôlés et les erreurs générées. La signification statistique

des modèles quadratiques de prédiction est évaluée par P-value et F value d'ANOVA (Montgomery, 2017; Box et al., 2005).

Tableau IV.4. Analyse de la variance ANOVA pour le taux d'élimination de MO (TE, %)

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Valeur de F	Valeur de P
Modèle	857.81	9	95.31	12.34	0.0016 S
A : Concentration de MO	327.30	1	327.30	42.38	0.0003 S
B : densité du courant	223.24	1	223.24	28.91	0.0010 S
C : Temps d'EC	122.70	1	122.70	15.89	0.0053 S
AB	3.52	1	3.52	0.4552	0.5215 NS
AC	133.86	1	133.86	17.33	0.0042 S
BC	4.02	1	4.02	0.5205	0.4940 NS
A^2	28.88	1	28.88	3.74	0.0944 NS
B^2	0.0523	1	0.0523	0.0068	0.9367 NS
C^2	11.73	1	11.73	1.52	0.2576 NS
Résidu	54.06	7	7.72		
Totale	911.87	16		**R^2 = 0,9407** **$R^2_{Ajusté}$ = 0,8645**	

S : Significatif ; NS : Non Significatif

Les résultats de l'ANOVA présenté dans le tableau IV.3, montre que le modèle quadratique est statistiquement très significatif à un niveau de confiance de 95% et une valeur de F =12,34 correspond à une probabilité P = 0.0016 < 0,05. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le modèle de régression semble modéliser correctement le taux d'élimination de MO avec un coefficient de détermination R^2 = 0,9407. Ce qui montre que seulement 6 % des variations ne sont pas expliquées par le modèle. De plus, la valeur du coefficient de corrélation ajusté $R^2_{Ajusté}$ = 0,8645, ce qui confirme la bonne fiabilité du modèle.

IV.3.2. Equation du modèle

Les données du tableau (IV.3) sont soumises à un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique. Le modèle quadratique obtenu est utilisé pour prédire la réponse (TE, %) en fonction des facteurs étudiés. Le modèle obtenu est présenté en variables codées par l'équation IV.1 et en variables réelles par l'équation IV.2.

$$\mathbf{T.E} = +83{,}88 - 6{,}40\,X_1 + 5{,}28\,X_2 + 3{,}92X_3 + 0{,}9375\,X_1X_2 + 5{,}78\,X_1X_3 - X_2X_3 + 2.62\,X_1^2 + 0.111\,X_2^2 + 1.67\,X_3^2 \quad \text{(IV.1)}$$

$$\mathbf{T.E} = +150.08 - 0{,}419\,A + 1{,}394\,B - 1.900\,C + 0{,}0018\,AB + 0{,}00578\,AC - 0{,}02\,BC + 0.00026\,A^2 + 0.0044\,B^2 + 0.0167\,C^2 \quad \text{(IV.2)}$$

IV.3.3. Analyse de régression

La comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs réelles pour le taux d'élimination (TE, %) du MO est présentée dans la figure IV.1. L'analyse des résultats montre que la plupart des valeurs se situent près de l'axe diagonal, cela montre la bonne précision du modèle trouvé. D'autre part, selon la figure IV.2, on remarque que les valeurs du taux d'élimination expérimentales sont très proches des valeurs prédit, ce qui montre que le modèle obtenu est compatible aux résultats expérimentaux.

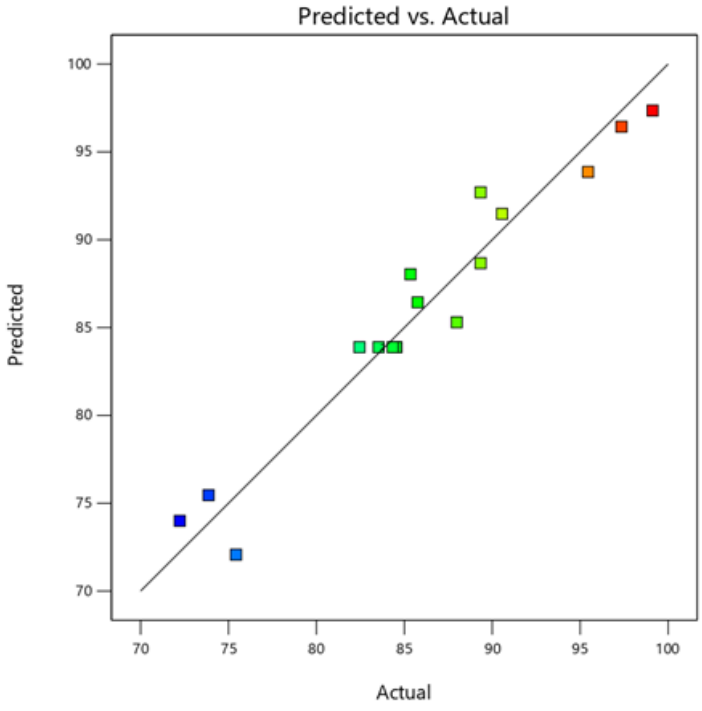


Fig. IV.1. Les valeurs prédites en fonction des valeurs expérimentales du taux d'élimination de MO

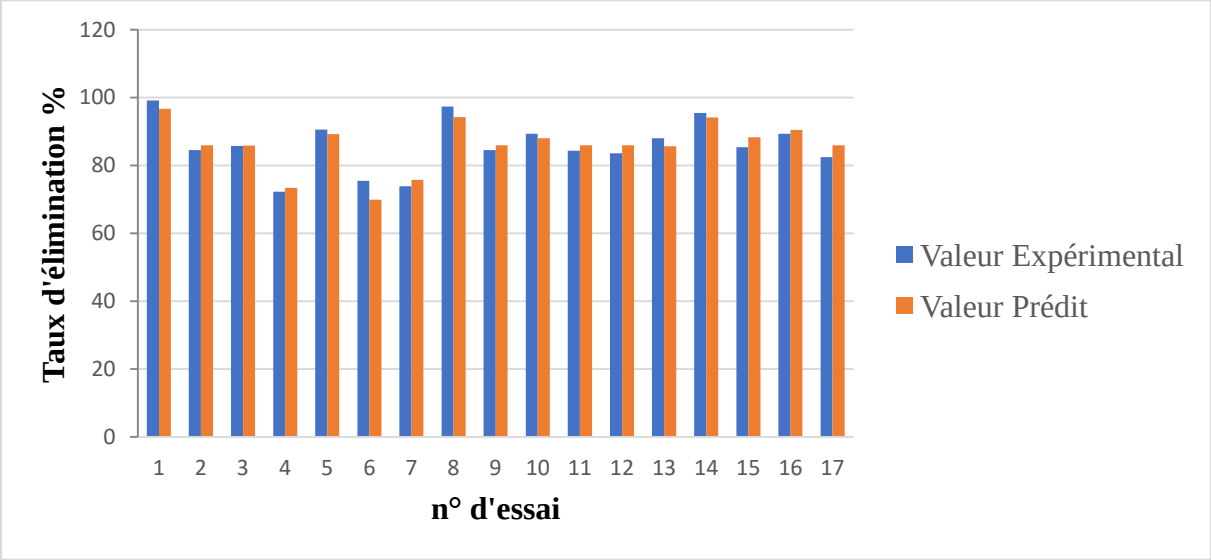


Fig. IV.2. Evolution des valeurs réelles et prévu du taux d'élimination de MO.

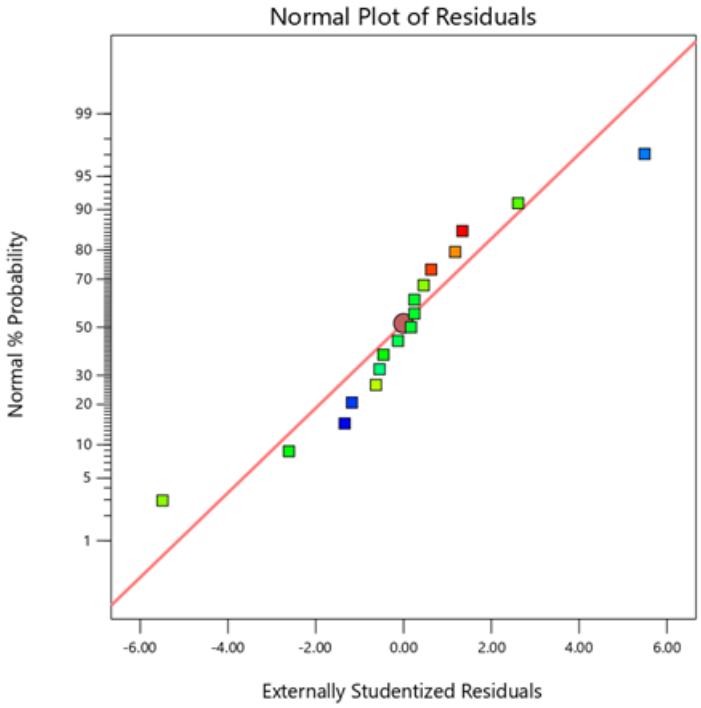


Fig. IV.3. Probabilité normale des résidus du taux d'élimination (TE, %) de MO.

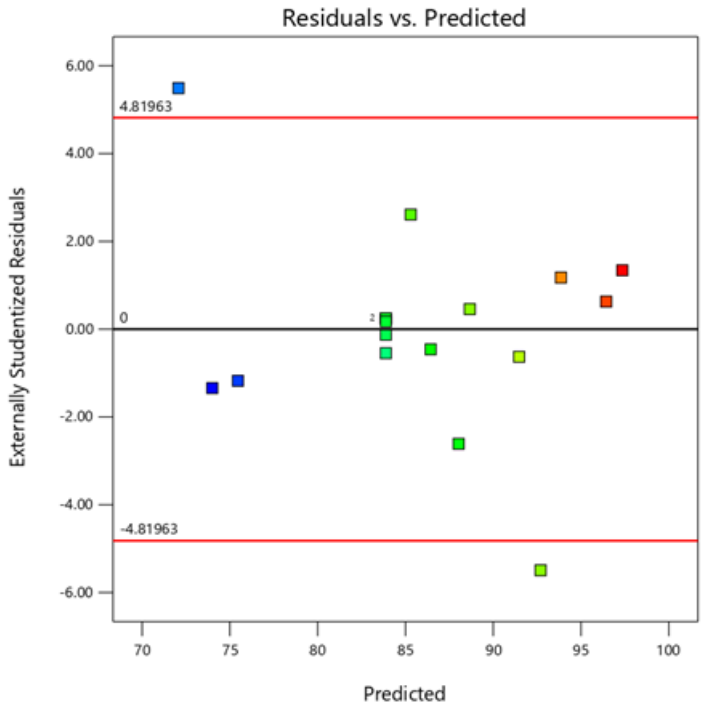


Fig. IV.4. Diagramme des résidus.

Pour vérifier la normalité des résidus du taux d'élimination de MO, il est utile de construire un graphique de probabilité normale. Sur le diagramme fournit par le logiciel (figure IV.3), on observe que les données résiduelles forment une ligne droite, cela montre que la distribution est normale.

La figure IV.4. Confirme également l'adéquation du modèle développé. On observe que les résidus sont dispersés au hasard autour de la ligne médiane et qu'ils n'ont pas de motif non aléatoire évident.

IV.3.4. L'analyse graphique :

L'effet des variables intégrées dans le modèle créé par la RSM sur la réponse a été facilement évalué à l'aide des graphiques générés par le logiciel, Design Expert (version 13). Ainsi, les figures. IV.5, IV.6, et IV.7 représenté des graphiques d'iso réponses et de surface de réponse dérivés de l'équation (IV.2).

La figure IV.5. représente un diagramme de contour et un diagramme de surface de réponse 3D des deux facteurs concentration de MO et la densité de courant.

Une concentration plus élevée du colorant est généralement associée à un taux d'élimination plus faible, comme le montre la région bleue à droite du graphique de contour.

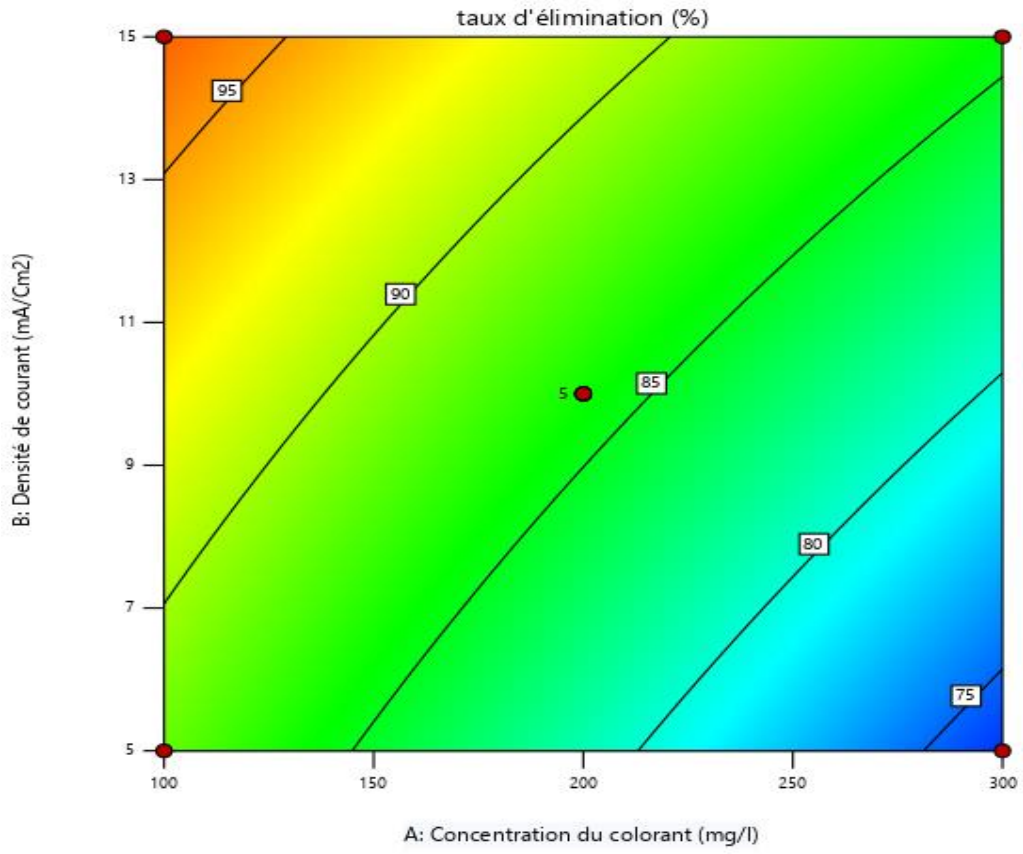
À une concentration de colorant de 100 mg/l, le taux d'élimination atteint 95% avec une densité de courant de 15 mA/cm², indiquant des conditions optimales pour une faible concentration de colorant.

L'augmentation de la densité de courant tend à améliorer le taux d'élimination, illustrée par les contours en se déplaçant vers le haut du graphique de contour et la surface ascendante dans le graphique 3D.

Une densité de courant plus élevée (15 mA/cm²) conduit à un taux d'élimination élevé (95%) même pour des concentrations de colorant plus faibles.

La région verte dans les deux graphiques indique une zone de taux d'élimination intermédiaire (85-90%) pour des densités de courant et des concentrations de colorant moyennes.

Le point central avec un taux d'élimination de 85% montre une combinaison de conditions modérées de concentration de MO et de densité de courant.



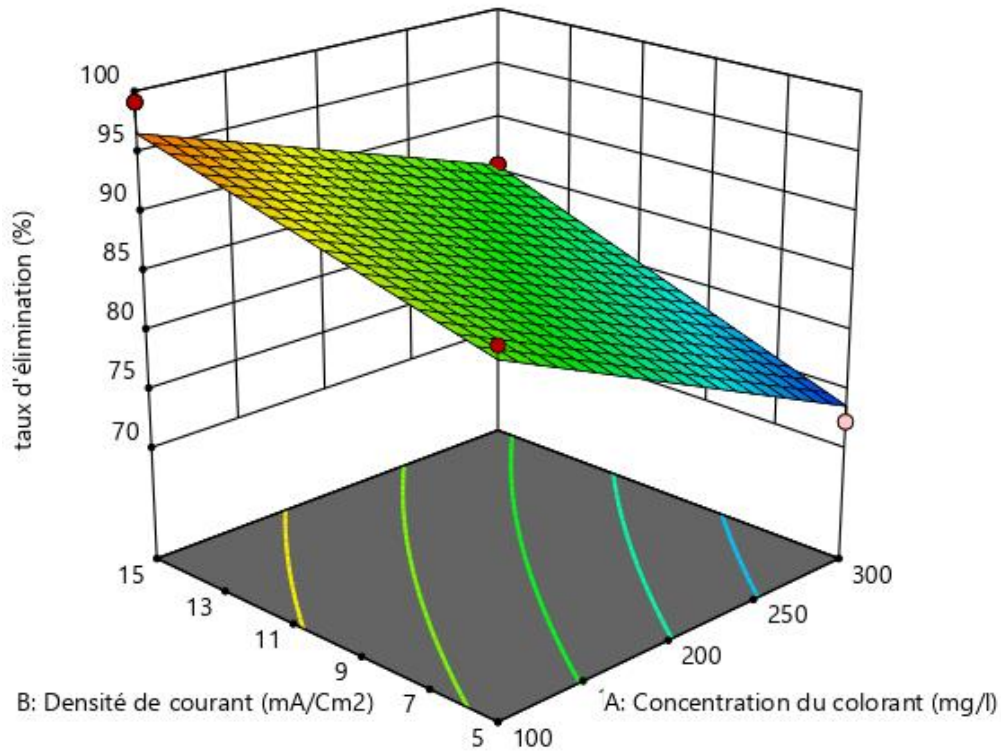


Fig IV.5. Graphique de contour et 3D du taux d'élimination, concentration du MO et densité de courant

Les résultats indiquent que pour maximiser le taux d'élimination du colorant, une densité de courant élevée est essentielle, surtout à des concentrations de colorant plus faibles. Cependant, à des concentrations de colorant plus élevées, même une densité de courant élevée n'atteint pas les taux d'élimination maximaux.

Ces graphiques permettent de visualiser efficacement les interactions complexes entre la concentration du colorant, la densité de courant et le taux d'élimination. Les résultats suggèrent que l'optimisation de la densité de courant est cruciale pour améliorer l'efficacité du processus de traitement, surtout à des concentrations de colorant plus faibles.

La figure IV.6 représente un diagramme de contour et un diagramme de surface de réponse 3D des deux facteurs ; concentration de MO et temps d'EC. Les graphiques montrent que pour des concentrations de colorant inférieures à 130 mg/l, le taux d'élimination reste relativement élevé et stable, même avec des variations de temps. Les contours dans le graphique indiquant une faible sensibilité au temps dans cette plage de concentration.

À des concentrations supérieures à 130 mg/l, le taux d'élimination devient fortement dépendant du temps de traitement.

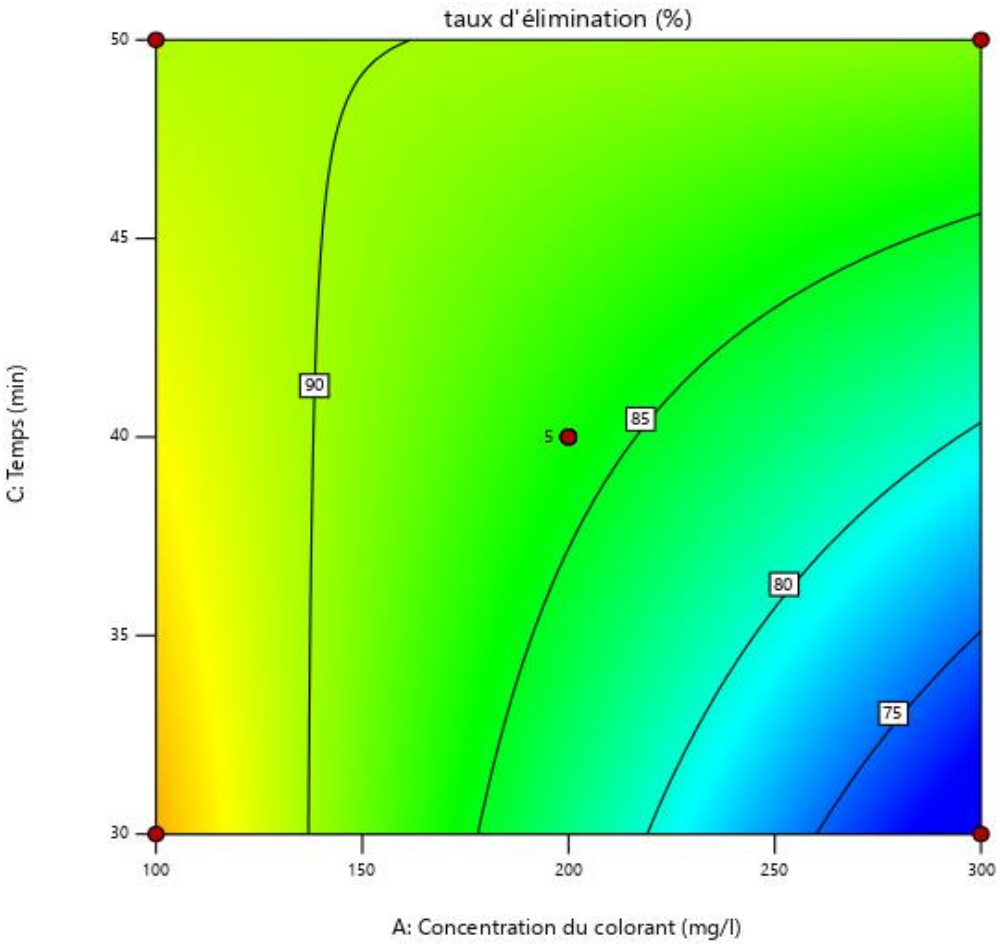
La région verte dans les deux graphiques indique une zone de taux d'élimination intermédiaire (85-90%) pour des temps et des concentrations de colorant moyens.

Le point central avec un taux d'élimination de 85% montre une combinaison de conditions modérées de concentration et de temps.

Les résultats indiquent que pour maximiser le taux d'élimination du colorant, une durée de traitement plus longue est essentielle, surtout à des concentrations de colorant plus faibles.

Cependant, à des concentrations de colorant plus élevées, même un temps prolongé n'atteint pas les taux d'élimination maximaux, suggérant une limite d'efficacité du processus.

Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse, Pour atteindre un rendement plus élevé (supérieur à 90 %). La concentration doit être inférieure à 130 mg/l



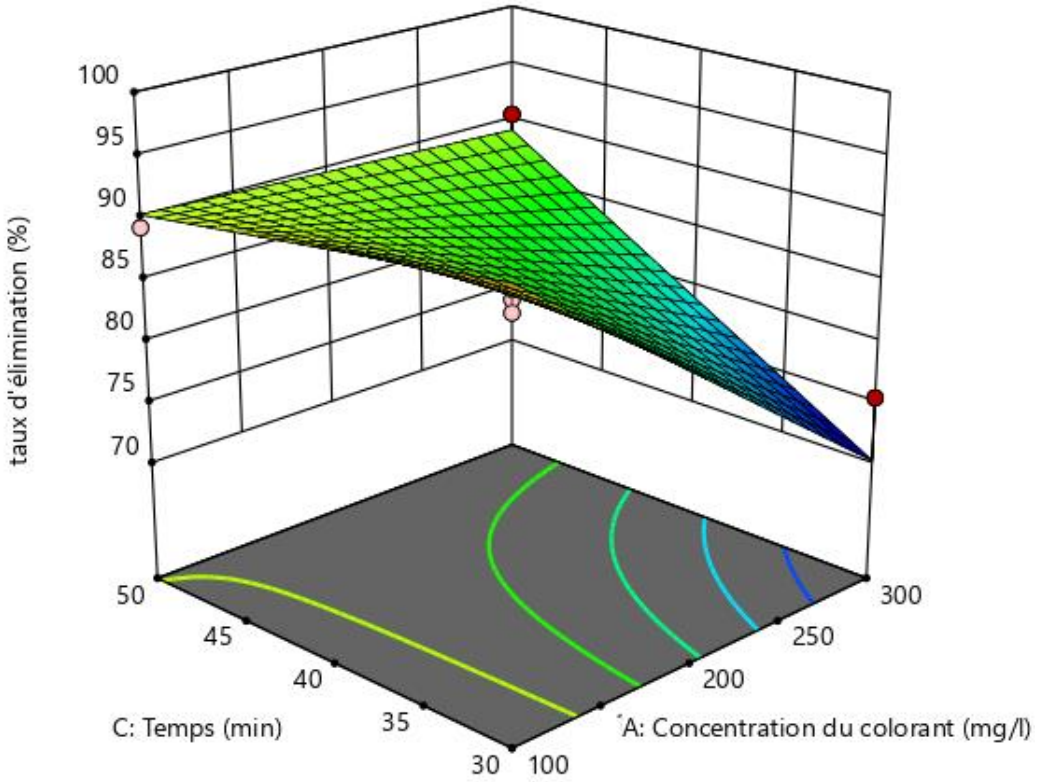
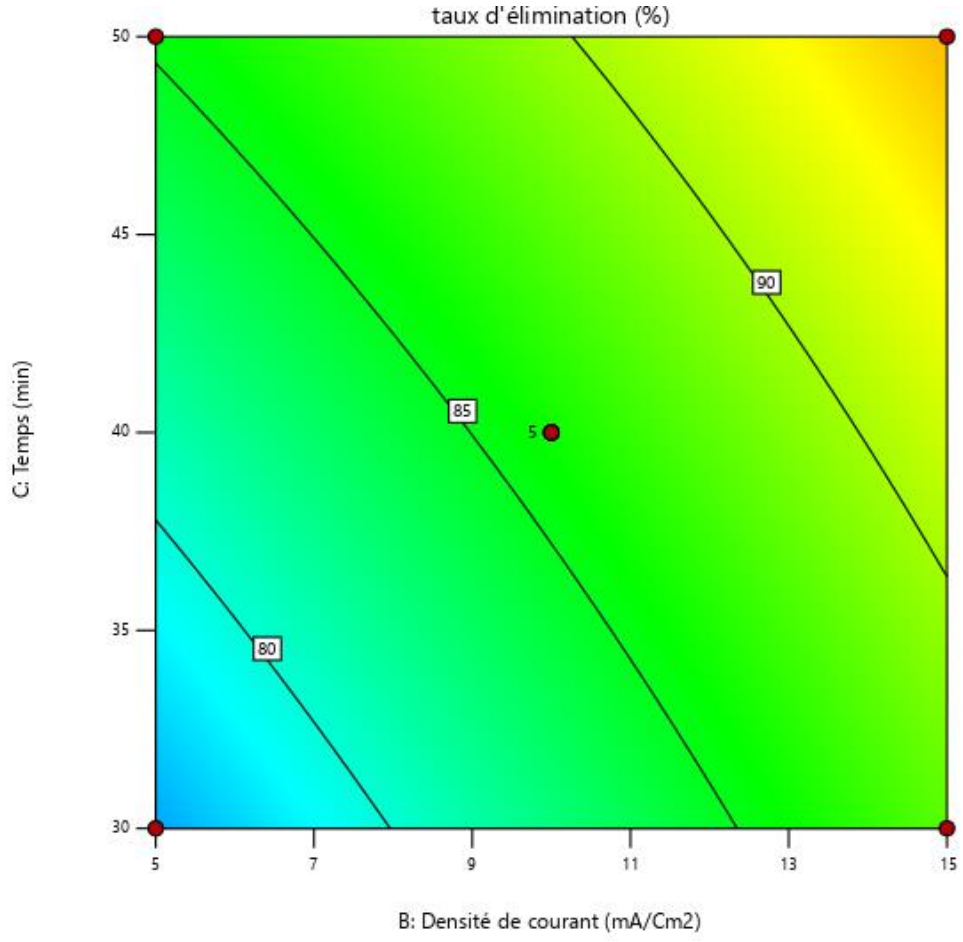


Fig. IV.6. Graphique de contour et 3D du Rendement, Concentration et Temps



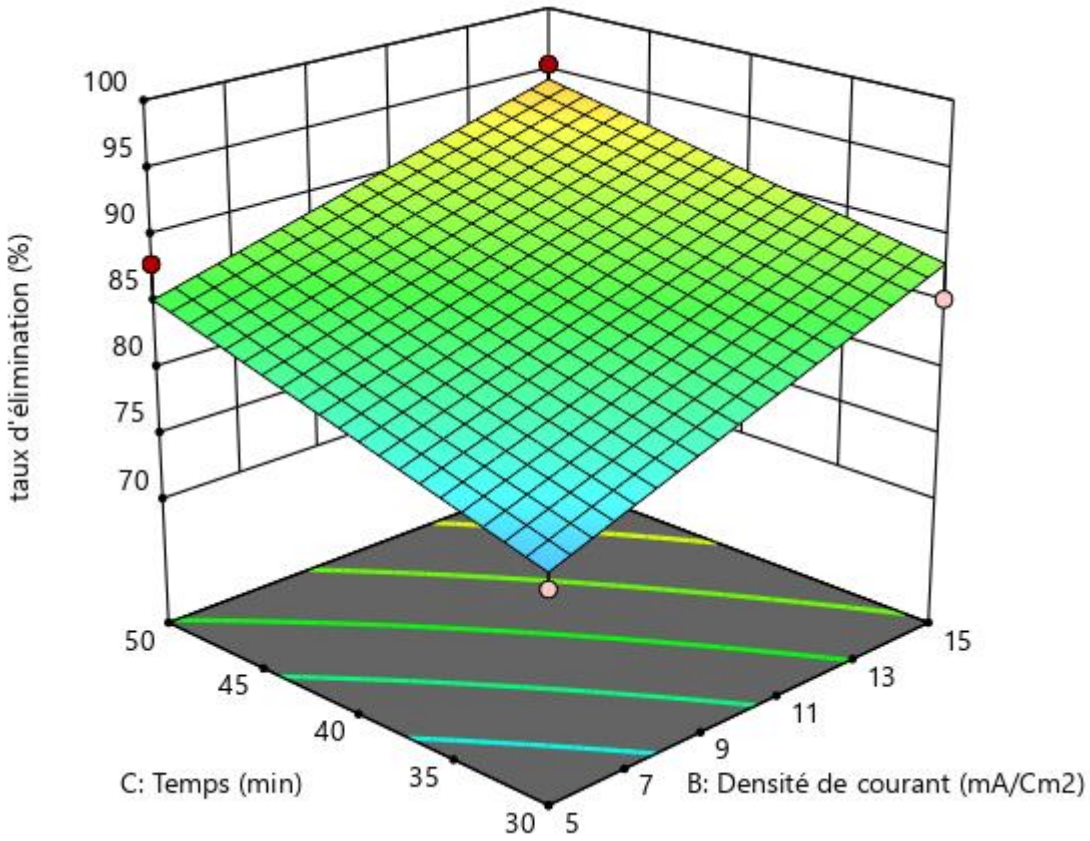


Fig IV.7. Graphique de contour et 3D du Rendement, Densité et Temps.

La figure IV.7 représente un diagramme de contour et un diagramme de surface de réponse 3D de deux facteurs ; densité de courant et le temps d'EC. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse (TE).

L'augmentation de la densité de courant de 5 mA/cm² à 15 mA/cm² conduit à une augmentation significative du taux d'élimination.

À une densité de courant de 15 mA/cm², le taux d'élimination atteint 90%, même pour des durées de traitement plus courtes.

L'augmentation du temps de traitement de 30 à 50 minutes améliore également le taux d'élimination, mais cet effet est moins prononcé que celui de la densité de courant.

À des densités de courant plus faibles, l'augmentation du temps est nécessaire pour atteindre des taux d'élimination plus élevés.

Le graphique de contour montre des lignes de contour qui s'inclinent, indiquant que l'augmentation de la densité de courant a un effet plus fort sur le taux d'élimination que l'augmentation du temps.

La combinaison de temps de traitement prolongé et de densité de courant élevée maximise le taux d'élimination.

Les résultats suggèrent que, pour optimiser le taux d'élimination, il est plus efficace d'augmenter la densité de courant plutôt que de simplement prolonger le temps de traitement. Cependant, pour des densités de courant faibles, un temps de traitement prolongé est nécessaire pour atteindre des taux d'élimination acceptables. Il apparait une région verte et jaune dans laquelle le taux d'élimination est plus important (supérieur à 90) pour un intervalle de densité de courant compris entre 13 et 15 mA/cm^2, et un temps compris entre 45 et 50min.

IV.4. Traitement d'un effluent textile par électrocoagulation :

Les résultats d'élimination du Méthyle Orange servent de base pour évaluer l'efficacité du processus EC à éliminer les colorants. Cela fournit une méthode standardisée pour calibrer et améliorer les processus d'EC pour une application plus large dans le secteur textile. Une fois que les paramètres sont optimisés et l'efficacité évaluée, le processus EC peut être appliqué à d'autres colorants textiles. L'élimination de la pollution des eaux usées industrielles par électrocoagulation (EC) nécessite une étude de la représentativité, l'optimisation des paramètres, l'évaluation de l'efficacité et l'application à d'autres colorants textiles (Zazou et al., 2019; Chen et al., 2017; Gao et al., 2020; Sirés et Brillas, 2012).

Dans cette partie de notre étude, on s'intéresse au traitement des eaux usées industrielles par la technique d'électrocoagulation. Les eaux usées provenaient d'une usine de textile sont caractérisées par une demande chimique en oxygène (DCO) de 1125 mg/l, et une turbidité de 37 NTU. Ces eaux usées ont été traité par électrocoagulation afin de réduire la demande chimique en oxygène (DCO). L'objectif est l'application du plan d'expériences Box benhken Design (BBD) associé à la méthodologie de surface de réponse (RSM) pour établir des modèles mathématiques décrivant l'évolution de la DCO et l'énergie électrique consommée au cours de l'opération de traitement.

IV.4.1. Construction du plan d'expériences

Trois paramètres ont été choisie à savoir : La densité de courant : 15-35 mA/cm2 ; le pH de l'effluent : 4-9 et le Temps d'électrocoagulation : 20-60 min **.**

Tableau IV.5 : Facteurs et leurs niveaux

Facteur	Nom	Unité	Codée	Niveau bas	Niveau haut	Moyenne
A	Densité de courant	mA/cm^2	X_1	-1 ↔ 15	+1 ↔ 35	25
B	pH de l'effluent	/	X_2	-1 ↔ 4	+1 ↔ 9	6,5
C	Temps de l'EC	min	X_3	-1 ↔ 20	+1 ↔ 60	40

Les conditions expérimentales et les résultats des essais pour le traitement de l'effluent textile sont donnés par le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Matrice d'expériences fourni par le plan Box Behnken design (BBD)

N° d'essai	Facteur 1 A: Densité de courant	Facteur 2 B: pH	Facteur 3 C: Temps d'EC	Réponse1 DCO (%)	Réponse2 Energie consommée (Kwh/m^3)
1	25	9	20	36,57	16,64
2	35	6,5	60	19,22	94,08
3	15	6,5	60	15,89	20,16
4	25	4	60	30,17	50,4
5	15	9	40	37	13,5
6	25	6,5	40	26,44	33,76
7	25	6,5	40	26,66	33,76
8	25	6,5	40	25,3	33,76
9	25	4	20	38,9	16,64
10	25	6,5	40	25,89	33,76
11	35	6,5	20	30,89	31,04
12	35	9	40	30,07	63,04
13	25	6,5	40	26,7	33,76
14	15	6,5	20	22,56	6,66
15	35	4	40	32,01	63,04
16	25	9	60	37	50,4
17	15	4	40	38,67	13,5

IV.4.2. Analyse statistique :

Les données du tableau (IV.6) seront soumises à un traitement statistique par un logiciel de plan d'expériences (Design Expert, 13) pour estimer les coefficients du modèle mathématique.

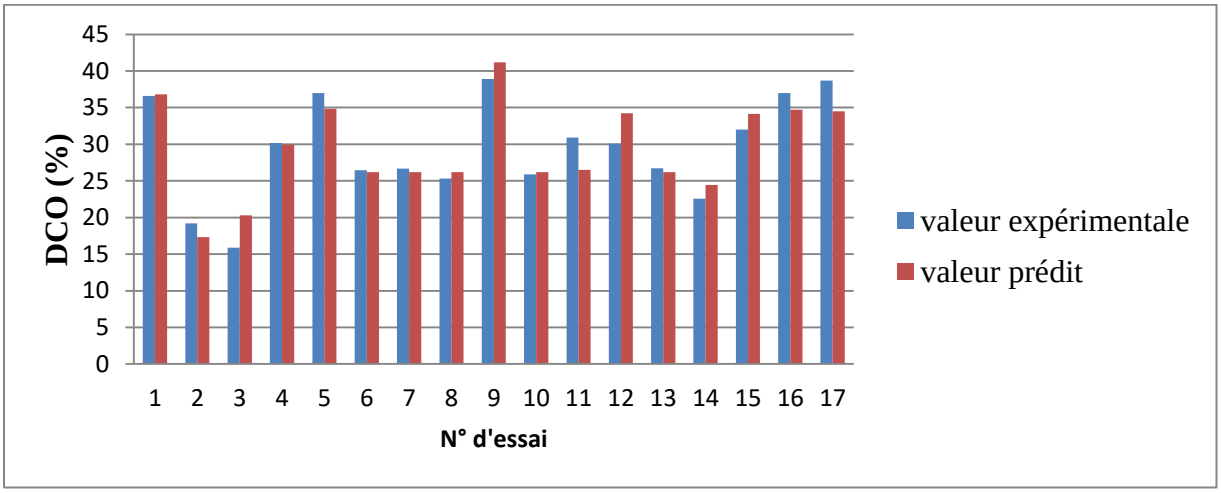


Fig.IV.8. Evolution des valeurs expérimentales et prédit pour le DCO.

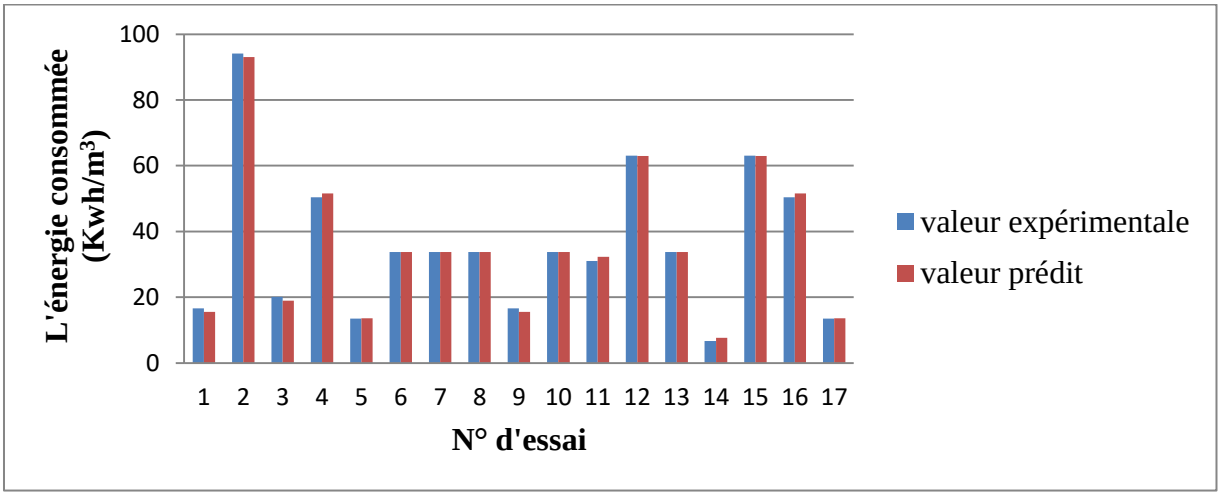


Fig.IV.9: Evolution des valeurs expérimentale et prédit pour le l'énergie consommée

D'après les figure IV.8 et IV.9 on remarque que la DCO et l'énergie consommée expérimentale et prédite sont presque similaire ce qui indique que les deux modèles établi de la DCO et de l'énergie consommée sont compatible avec les expériences effectuées.

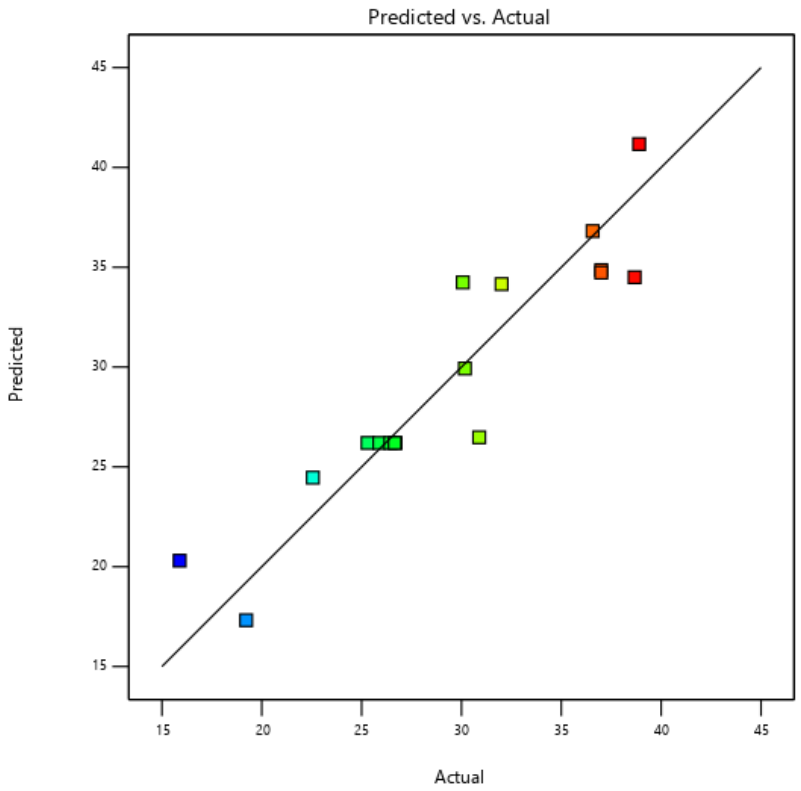


Fig.IV.10. Comparaison des valeurs réelles et des valeurs estimées pour la DCO

La figure IV.10 présente une comparaison entre les valeurs réelles et estimées de DCO de la solution traitée. L'analyse des résultats montre que la plupart des valeurs se situent près de l'axe diagonal, cela montre la bonne précision du modèle trouvé.

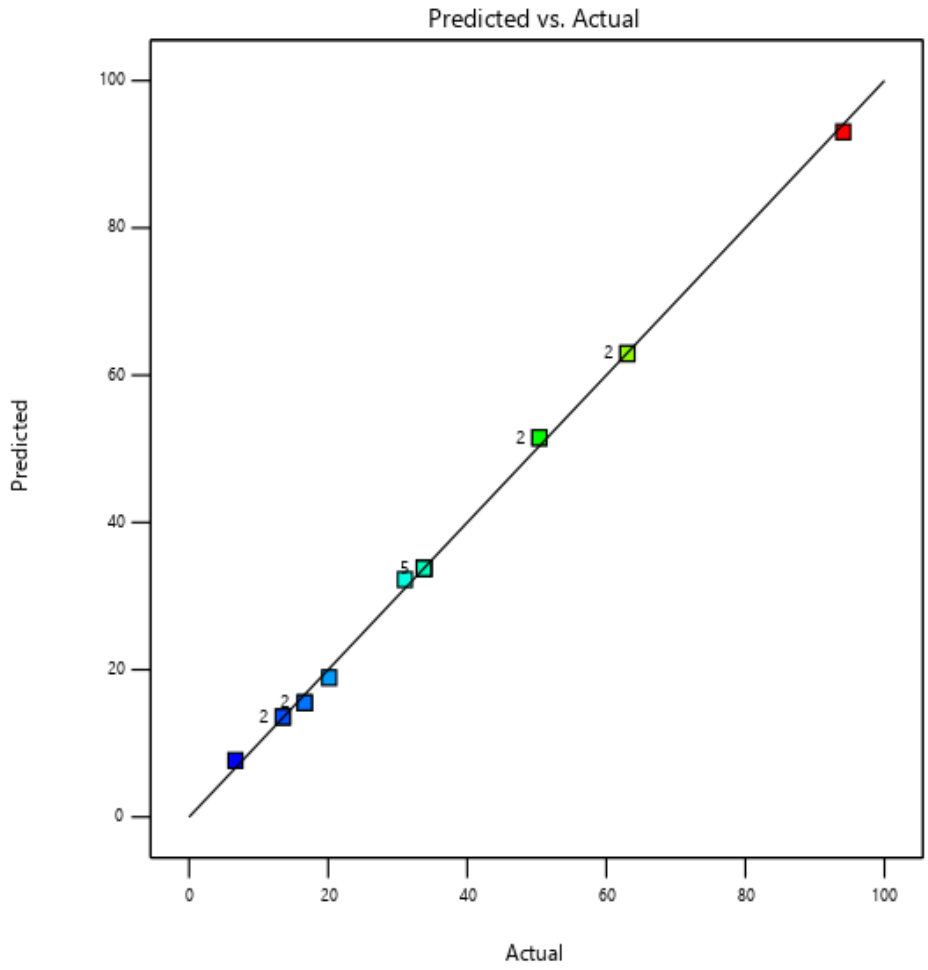


Fig.IV.11. Comparaison des valeurs réelles et des valeurs estimées pour l'énergie Consommée

La figure IV.11 présente une comparaison entre les valeurs réelles et estimées de l'énergie consommée. La proximité étroite entre les valeurs réelles et estimées a signifié la validité du modèle ou le coefficient de détermination est très proche de 1 (R^2 = 0.99).

- **Equation de régression en valeur codées :**

DCO = 26,20 - 0,2412 X_1 + 0,1113 X_2 - 3,33 X_3 - 0,0675 X_1X_2 - 1,25 X_1X_3 + 2,29 X_2X_3 - 2,64 X_1^2 +10,88 X_2^2 -1,42 X_3^2 …… (IV.3)

E = + 33,76 + 24,67 X_1 + 18,01 X_3 +12,39 X_1X_3 + 4,49 X_1^2 + 0,0225 X_2^2 - 0,2625 X_3^2. (IV.4)

Tableau IV.7 : Résultats de l'ANOVA de la DCO et l'énergie consommée

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne des carrés	Valeur de F	Valeur de P
Modèle (DCO)	636.87	9	70.76	4.86	0.0245
Résidu	101.94	7	14.56	**R^2 = 0,8620**	
Totale	738.81	16		**$R^2_{Ajusté}$ = 0,6846**	
Modèle (Energie consommée)	8162.64	9	906.96	619.62	< 0.0001
Résidu	10.25	7	1.46	**R^2 = 0,9987**	
Totale	8172.89	16		**$R^2_{Ajusté}$ = 0,9971**	

IV.4.3. Analyse de la variance (ANOVA) :

Le tableau IV.7 résume les résultats de l'analyse de la variance des deux modèles, demande chimique en oxygène (DCO) et l'énergie consommée au cours du traitement de l'effluent par électrocoagulation. Ces résultats montrent que le modèle quadratique proposé pour la DCO est statistiquement significatif à un niveau de confiance de 95% et une valeur de F = 4,86 correspond à une probabilité P < 0,05. Pour l'énergie consommée, on trouve que le modèle est très significatif à un niveau de confiance de 99% avec une valeur de F = 619,62 correspond à une probabilité P < 0,0001. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les deux modèles de régression semblent modéliser correctement la DCO et l'énergie électrique consommée avec des coefficients de détermination R^2 = 0,86 et R^2 = 0,99 respectivement.

IV.4.4. L'analyse graphique :

L'effet des variables intégrées dans le modèle créé par la RSM sur la réponse a été facilement évalué à l'aide des graphiques générés le logiciel Design Expert 13. Ainsi, les Fig. IV.12., IV.13, IV.14, IV.15 et la Fig.IV.16 représentent des graphiques d'iso-réponse et de surface de réponses.

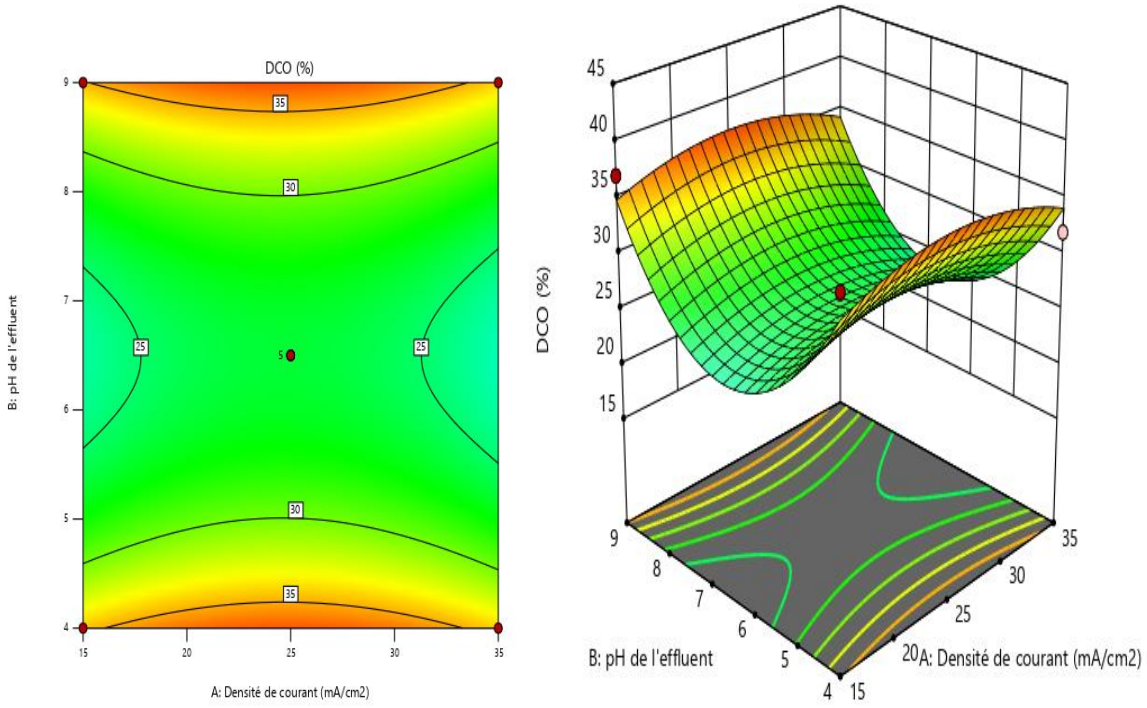


Fig IV.12. : Graphique de contour et 3D de DCO, Densité du courant et pH

Le graphique de la figure IV.12 montre qu'à des valeurs extrêmes de pH (4 et 9) et de densité de courant (15 et 35 mA/cm²), le pourcentage de DCO éliminé est plus élevé (environ 35 %).

À des valeurs intermédiaires de pH (6 à 7) et de densité de courant (environ 25 mA/cm²), le pourcentage de DCO éliminé est plus faible (environ 5 %).

Ce graphique permet de visualiser comment les variations de la densité de courant et du pH affectent le pourcentage de DCO enlevé. Pour optimiser l'enlèvement de la DCO, il serait préférable de travailler à des valeurs extrêmes de pH et de densité de courant.

Le point rouge au centre du graphique, marqué "5", indique probablement une condition expérimentale spécifique où le pourcentage de DCO enlevé a été précisément mesuré comme étant de 5 %.

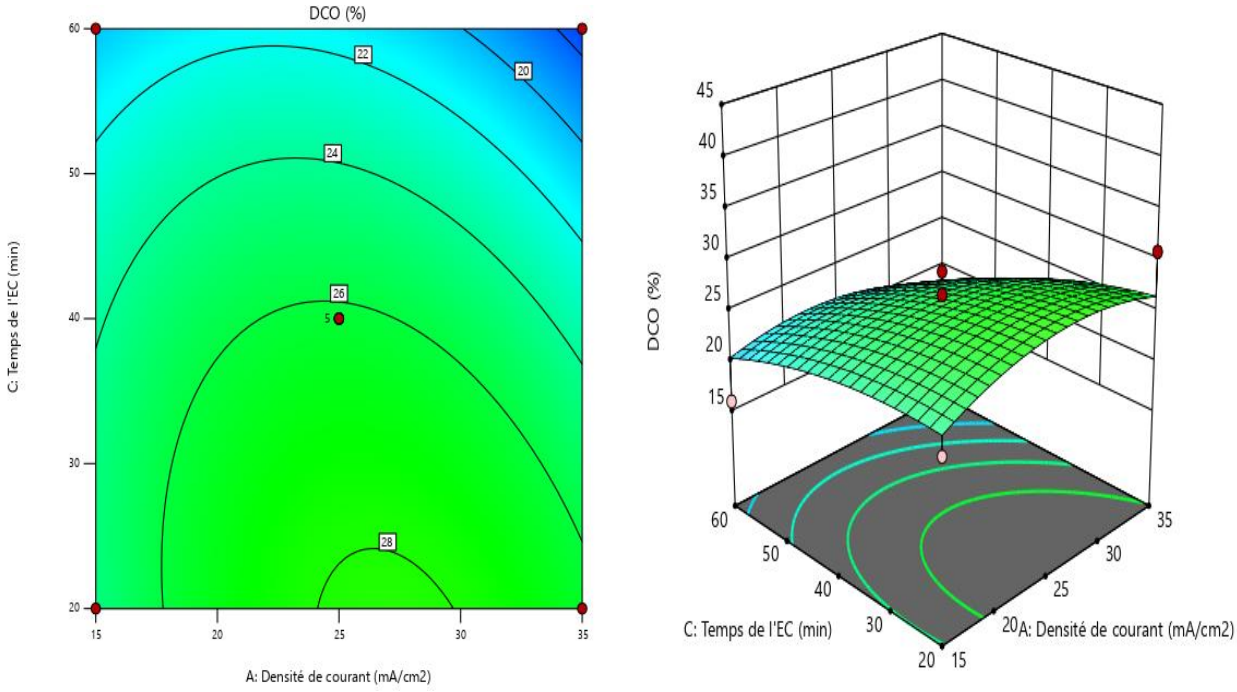


Fig IV.13. Graphique de contour et 3D de DCO, Densité du courant et Temps de l'EC

Le graphique montre qu'à des valeurs de temps de l'Electrocoagulation élevées (50 à 60 minutes) et une densité de courant faible (15 à 20 mA/cm²), le pourcentage de DCO enlevé est le plus bas (environ 20 %).

À des valeurs intermédiaires de densité de courant (environ 25 à 30 mA/cm²) et des temps de l'Electrocoagulation plus faibles (20 à 40 minutes), le pourcentage de DCO enlevé est plus élevé (jusqu'à 28 %).

ce graphique permet de visualiser comment les variations de la densité de courant et du temps de l'Electrocoagulation affectent le pourcentage de DCO enlevé. Pour optimiser l'enlèvement de la DCO, il semble préférable de travailler à des densités de courant intermédiaires et des temps de traitement intermédiaires à élevés.

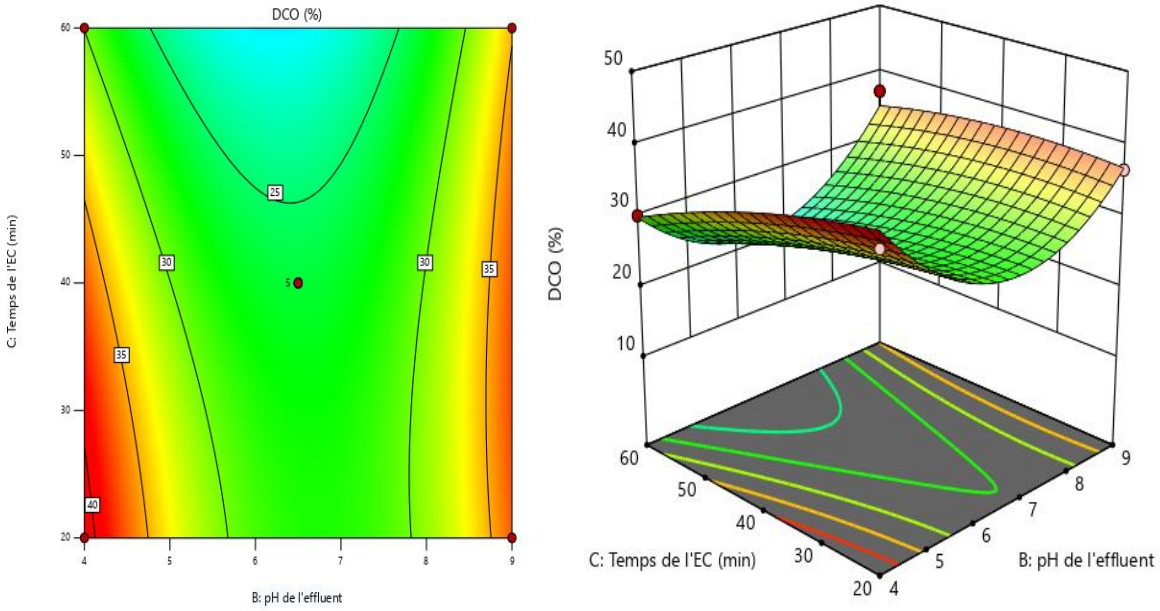


Fig IV.14. Graphique de contour et 3D de DCO, pH et Temps de l'EC.

Le graphique montre qu'à des valeurs de pH extrêmes (4 et 9) et des temps d'Electrocoagulation intermédiaires à élevés (environ 30 à 60 minutes), le pourcentage de DCO enlevé est le plus élevé (jusqu'à 40 %).

À des valeurs intermédiaires de pH (autour de 7) et des temps d'Electrocoagulation intermédiaires (environ 30 à 40 minutes), le pourcentage de DCO enlevé est plus faible (autour de 5 %).

Ce graphique permet de visualiser comment les variations du pH et du temps d'Electrocoagulation affectent le pourcentage de DCO enlevé. Pour optimiser l'enlèvement de la DCO, il serait préférable de travailler à des valeurs de pH extrêmes et des temps d'Electrocoagulation intermédiaires à élevés.

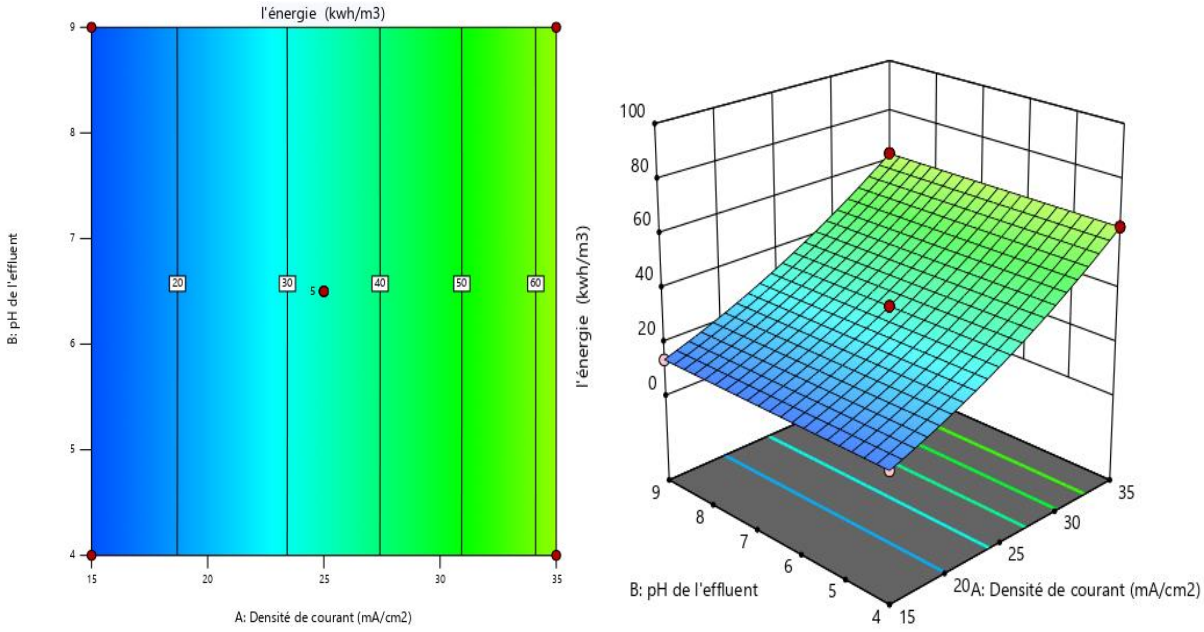


Fig IV.15. Graphique de contour et 3D de l'énergie, Densité du courant et pH

Dans le graphique de figure IV.15 on observe que la densité de courant augmente (de gauche à droite sur l'axe des X), l'énergie nécessaire augmente également. Cela est visible par la transition des couleurs du bleu au vert.

Chaque bande verticale indique que pour une densité de courant donnée, l'énergie reste constante indépendamment du pH. Cela signifie que l'énergie dépend principalement de la densité de courant. Contrairement à ce qui pourrait être initialement supposé, le pH n'a pas d'effet direct sur l'énergie pour une densité de courant spécifique. Les bandes verticales de couleur uniforme à travers différentes valeurs de pH montrent que l'énergie reste constante pour une densité de courant donnée.

Le graphique contour montre que l'énergie (kW/m³) dépend principalement de la densité de courant (mA/cm²) et reste constante à travers différentes valeurs de pH. Cela suggère que pour réduire ou optimiser l'énergie, il faut principalement se concentrer sur la gestion de la densité de courant, tandis que le pH de l'effluent n'a pas d'influence significative sur l'énergie.

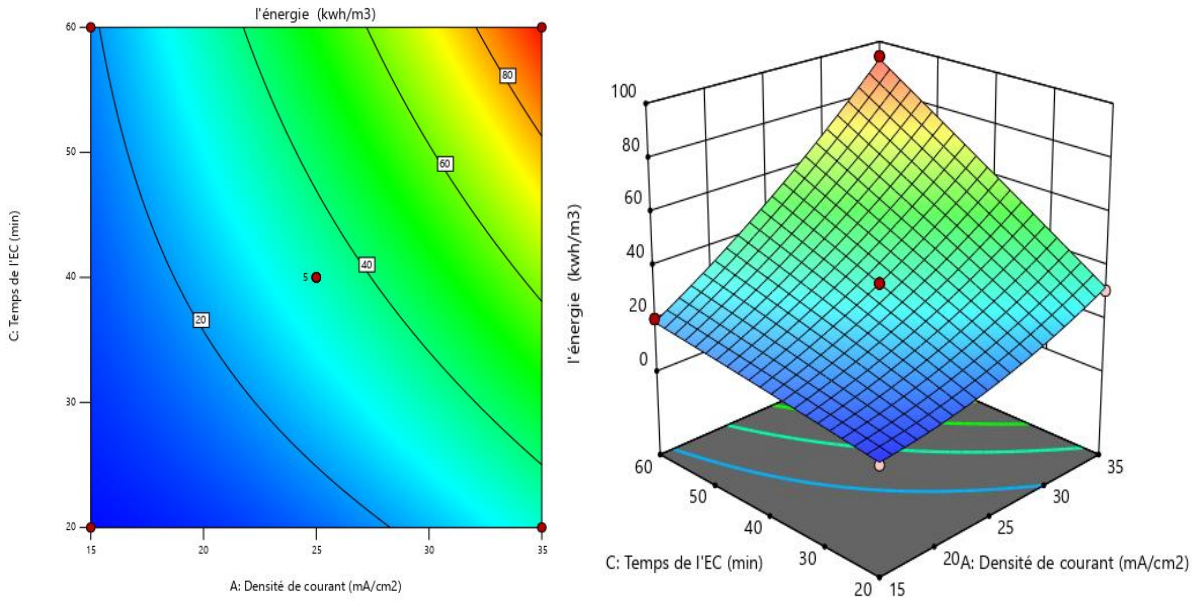


Fig. IV.16. : Graphique de contour et 3D de l'énergie, Densité du courant et Temps de l'EC

A partir du graphique de figure IV.16, on observe que le temps de l'EC augmente (de bas en haut sur l'axe des Y), l'énergie nécessaire augmente. Les zones orange en haut à droite du graphique indiquent des niveaux d'énergie plus élevés pour des temps de traitement plus longs. Cette relation directe suggère que pour une densité de courant donnée, augmenter le temps de l'EC peut également augmenter l'énergie nécessaire.

Le point central étiqueté 5 pourrait indiquer une combinaison optimale de densité de courant et de temps de l'EC (densité de courant = 25 kW/m³ et le temps de l'EC = 40 min).

Le graphique montre que : l'énergie (kW/m³) dépend à la fois de la densité de courant (mA/cm²) et du temps de l'EC (minutes). L'augmentation de la densité de courant et du temps de l'EC entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire. Pour optimiser les conditions opérationnelles et minimiser la consommation d'énergie, il est important de trouver un équilibre approprié entre la densité de courant et le temps de l'EC. Le point central étiqueté 5 pourrait être une condition clé pour cette optimisation.

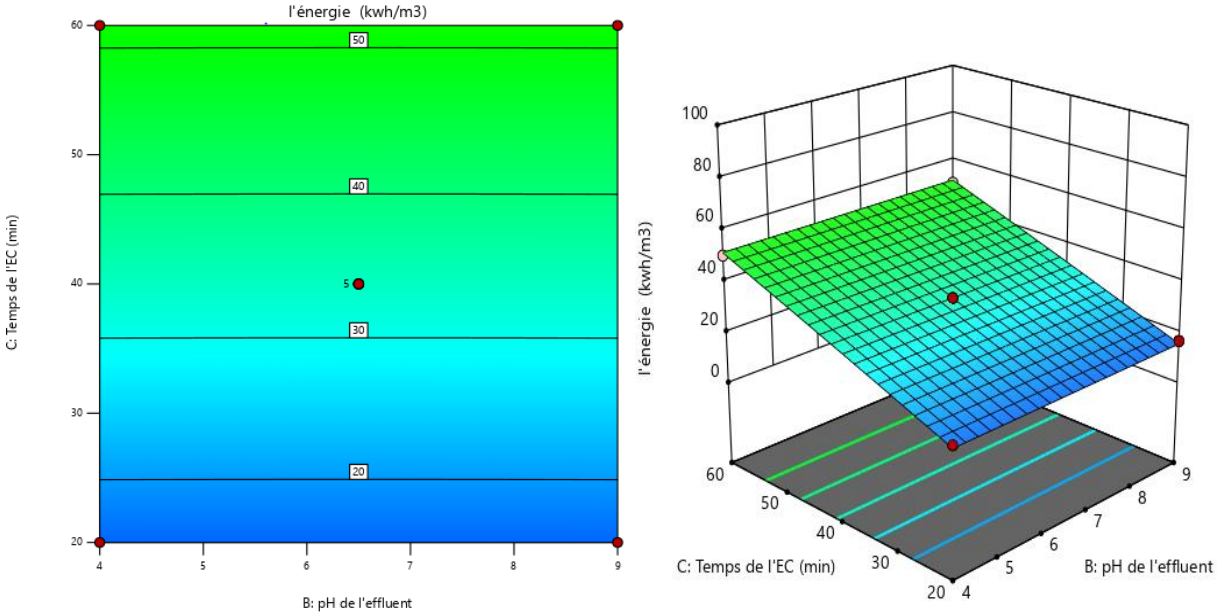


Fig. IV.17. Graphique de contour et 3D de l'énergie, pH et Temps de l'EC.

Le graphique de la figure IV.17 donne que le temps de l'EC augmente (de bas en haut sur l'axe des Y), l'énergie nécessaire augmente. Cela est visible par la transition des couleurs du bleu au vert. Les zones bleues en bas indiquent des niveaux d'énergie plus faibles pour des temps de traitement plus courts, tandis que les zones vertes en haut indiquent des niveaux d'énergie plus élevés pour des temps de traitement plus longs.

Le pH de l'effluent, représenté sur l'axe des X, n'a pas d'impact significatif sur l'énergie nécessaire. Les bandes horizontales de couleur uniforme à travers différentes valeurs de pH montrent que l'énergie reste constante pour un temps de l'EC donné.

Le graphique montre que l'énergie (kW/m^3) dépend principalement du temps de l'EC (minutes) et reste constante à travers différentes valeurs de pH. L'augmentation du temps de l'EC entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire, tandis que le pH de l'effluent n'a pas d'influence significative sur l'énergie. Pour optimiser les conditions opérationnelles et minimiser la consommation d'énergie, il est important de gérer efficacement le temps de l'EC.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de valider l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination des colorants synthétiques des eaux usées industrielles. Les modèles de régression développés ont démontré une forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites, comme en témoignent les coefficients de détermination (R^2) et les coefficients de corrélation ajustés. Les analyses de variance (ANOVA) ont confirmé la significativité des modèles proposés, en particulier pour les facteurs de densité de courant, pH de l'effluent et temps de traitement. Les analyses graphiques ont révélé que des densités de courant élevées et des valeurs extrêmes de pH augmentent significativement le taux d'élimination des colorants. De plus, les interactions entre les différents facteurs expérimentaux ont été efficacement représentées par des graphiques de contour et des surfaces tridimensionnelles, permettant une visualisation claire des conditions optimales de traitement.

.

Conclusion Générale

Ce mémoire a exploré en profondeur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées industrielles contaminées par des colorants synthétiques. Les études théoriques et expérimentales réalisées ont permis de valider l'approche en montrant que les paramètres tels que la densité de courant, le pH de l'effluent, et le temps de traitement jouent des rôles cruciaux dans l'optimisation du taux d'élimination des contaminants.

Les résultats obtenus montrent une adéquation significative entre les modèles mathématiques développés et les données expérimentales, confirmant la fiabilité et la précision des prédictions effectuées. Par exemple, le coefficient de détermination (R^2) pour le modèle de taux d'élimination de MO a été trouvé à 0,9407, indiquant que 94,07 % des variations des résultats peuvent être expliquées par le modèle proposé. De plus, le coefficient de corrélation ajusté (R^2 ajusté) a été de 0,8645, ce qui confirme la robustesse du modèle.

Les analyses statistiques et graphiques ont permis de déterminer les conditions optimales de traitement et d'identifier les interactions entre les différents facteurs expérimentaux. Par exemple, une densité de courant comprise entre 13 et 15 mA/cm^2 et un temps de traitement entre 45 et 50 minutes ont été identifiés comme optimaux pour atteindre un taux d'élimination supérieur à 90 %.

En conclusion, cette étude fournit une base solide pour l'application à grande échelle du procédé d'électrocoagulation dans le secteur industriel, offrant une solution efficace et économique pour le traitement des eaux usées. Les travaux futurs pourront s'orienter vers l'optimisation des paramètres à une échelle plus large et l'évaluation de l'efficacité du procédé sur d'autres types de contaminants industriels.

En résumé, les résultats expérimentaux supportent l'utilisation du procédé d'électrocoagulation comme une méthode viable et efficace pour la purification des eaux industrielles contaminées par des colorants synthétiques, avec des performances pouvant atteindre un taux d'élimination de 95-99 % dans des conditions optimales

Références bibliographiques

Ahel, M., Giger, W., & Schaffner, C. "Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment—I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment." Water Research, vol. 28, no. 5, 1998, pp. 1131-1142.

An, C., Huang, G., Yao, Y., & Zhao, S. "Emerging Usage of Electrocoagulation Technology for Oil Removal from Wastewater: A Review." Science of the Total Environment, vol. 579, 2017, pp. 537-556.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery." Catalysis Today, vol. 53, no. 1, 1999, pp. 51-59.

Asselin, M., Drogui, P., & Blais, J.-F. "Electrocoagulation and Electrooxidation of Synthetic Dyes Containing Wastewater." Environmental Chemistry Letters, vol. 6, no. 3, 2008, pp. 189-195.

Aziz, H. A., Adlan, M. N., & Ariffin, K. S. "Heavy Metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) Removal from Water in Malaysia: Post Treatment by High Quality Limestone." Bioresource Technology, vol. 99, no. 6, 2016, pp. 1578-1583.

Barron, M. G. "Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms." Handbook of Ecotoxicology, vol. 2, 2003, pp. 877-892.

Bentahar, F. "Effets des Colorants sur les Écosystèmes Aquatiques." Revue des Sciences de l'Environnement, 2016.

Bharti, P. K., Yadav, S., & Rai, B. "Advances in Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment: Mechanisms and Applications." Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 11, no. 1, 2023, 107589.

Box, G. E. P., & Draper, N. R. Empirical Model-Building and Response Surfaces. John Wiley & Sons, 1987.

Box, G. E. P., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. John Wiley & Sons, 2005.

Can, O. T., Bayramoglu, M., & Kobya, M. "Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes." Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 42, no. 14, 2003, pp. 3391-3396.

Chen, G. "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment." Separation and Purification Technology, vol. 38, no. 1, 2004, pp. 11-41.

Chen, H. Dye Degradation Mechanisms in Advanced Oxidation Processes. Springer, 2006.

Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. "Electrocoagulation in Water Treatment." Water Research, vol. 36, no. 12, 2002, pp. 4064-4078.

Cochran, W. G., & Cox, G. M. Experimental Designs. Wiley, 1957.

Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., & Djafarzadeh, N. "Decolorization of Basic Dye Solutions by Electrocoagulation: An Investigation of the Effect of Operational Parameters." Journal of Hazardous Materials, vol. 129, no. 1-3, 2006, pp. 116-122.

De, G. C., & Tiwari, R. "Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Dye: A Review." Current Science, vol. 115, no. 10, 2018, pp. 1847-1853.

Droste, R. L. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. Wiley, 1997.

Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. "Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation Processes." Journal of Environmental Management, vol. 90, no. 5, 2009, pp. 1663-1679.

Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S., de Melo, J. V., & Martinez-Huitle, C. A. "Electrocoagulation and Advanced Electrocoagulation Processes: A General Review about the Fundamentals, Emerging Applications and Its Association with Other Technologies." Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 801, 2017, pp. 267-299.

Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Yang, Y., Ma, Y., & Xu, Y. "Degradation of Methylene Blue by an Electro/Fe(II)/Peroxymonosulfate Process." Journal of Hazardous Materials, vol. 384, 2020, 121364.

Goupy, J. La Pratique des Plans d'Expériences. Dunod, 2010.

Gurses, A., Yalcin, M., & Dogar, C. "A Review of the Use of Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Wastewaters." Waste Management, vol. 32, no. 1, 2012, pp. 1-6.

Harris, D. C. Analytical Chemistry. 8th ed., W. H. Freeman and Company, 2010.

Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. "The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology." Chemosphere, vol. 59, no. 3, 2005, pp. 355-367.

Jones, K. C., & de Voogt, P. "Persistent Organic Pollutants (POPs): State of the Science." Environmental Pollution, vol. 100, no. 1-3, 1999, pp. 209-221.

Khandegar, V., & Saroha, A. K. "Electrocoagulation for the Treatment of Textile Industry Effluent—A Review." Journal of Environmental Management, vol. 128, 2013, pp. 949-963.

Khelifa, A., Chabani, M., Bensmaili, A., & Benslimane, D. "Electrocoagulation-Electroflotation as a Combined Process for the Abatement of Pollutants: State-of-the-Art and Applications." Desalination, vol. 250, no. 2, 2004, pp. 409-416.

Khelifi, O., Mehrez, I., Younsi, M., Nacef, M., & Affoune, A.M. "Methyl Orange Adsorption on Biosorbent Derived from Mango Seed Kernel." Larhyss Journal, 2018.

Koba, G., Otieno, F. A., & Oladoja, N. A. "Electrocoagulation Technology for Water and Wastewater Treatment." Chemical Engineering Journal, vol. 379, 2020, 122356.

Kobya, M. "Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes." Journal of Hazardous Materials B100.1, 2003, pp. 163-178.

Kobya, M., Demirbas, E., Dedeli, A., & Sensoy, M. T. "Optimization of Electrocoagulation Process for the Treatment of Metal-Plating Wastewater Using Response Surface Methodology." Desalination, vol. 254, no. 1-3, 2010, pp. 163-170.

Kutner, M.H., Nachtsheim, C.J., Neter, J., & Li, W. Applied Linear Statistical Models. 5th ed., McGraw-Hill Irwin, 2004.

Liberti, L., & Pirozzi, F. Advanced Treatment and Disinfection for Municipal Wastewater Reuse in Agriculture. Universita degli Studi di Napoli Federico II, 2006.

Liu, Y., Zhang, D., Wang, L., Li, J., & Zhang, H. "A Comprehensive Review on the Electrocoagulation Technology for Wastewater Treatment." Chemical Engineering Journal, vol. 405, 2021, 126686.

Mara, D. Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles. World Health Organization, 2003.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. "Electrocoagulation (EC) Science and Applications." Journal of Hazardous Materials, vol. 84, no. 1, 2001, pp. 29-41.

Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments. 8th ed., John Wiley & Sons, 2013.

Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments. 9th ed., John Wiley & Sons, 2017.

Montgomery, D. C., Peck, E. A., & Vining, G. G. Introduction to Linear Regression Analysis. Wiley, 2021.

Muir, D. C. G., & Howard, P. H. "Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists." Environmental Science & Technology, vol. 40, no. 23, 2006, pp. 7157-7166.

Myers, R.H., Montgomery, D.C., & Anderson-Cook, C.M. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 4th ed., John Wiley & Sons, 2016.

Román-Ramírez, L. A., & Marco, J. "Design of Experiments Applied to Lithium-Ion Batteries: A Literature Review." Applied Energy, vol. 320, 2022, 119305.

Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, G., & Bhattacharya, K. "Aluminium Hydroxy Complexes: A Review." Journal of Hazardous Materials, vol. 172, no. 2-3, 2010, pp. 1009-1018.

Servais, P. "Conséquences de la Bioaccumulation après Déversement de Substances Toxiques dans un Cours d'Eau." Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science, vol. 12, no. 4, 1999, pp. 567-579.

Shah, B., Ameta, R., & Ameta, S. C. "Recent Advancements in Electrocoagulation Technology: Fundamental Insights and Application to Wastewater Treatment." Environmental Research, vol. 114, 2024, 106129.

Sirés, I., & Brillas, E. "Remediation of Water Pollution Caused by Pharmaceutical Residues Based on Electrochemical Separation and Degradation Technologies: A Review." Environment International, vol. 40, 2012, pp. 212-229.

Smith, J. "Modern Industrial Growth and Its Environmental Impact." International Journal of Environmental Studies, vol. 74, no. 1, 2017, pp. 65-78.

Snedecor, G.W., & Cochran, W.G. Statistical Methods. 8th ed., Ames: Iowa State University Press, 1989.

Song, S., Xu, L., He, Z., & Ying, W. "Removal of Heavy Metals from Electroplating Wastewater by Sulfide Precipitation: A Case Study." Journal of Environmental Management, vol. 203, 2017, pp. 235-243.

Stolz, A. "Basic and Applied Aspects in the Microbial Degradation of Azo Dyes." Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 56, no. 1-2, 2001, pp. 69-80.

Tir, M. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method, Journal of Hazardous Materials Vol. 158, no 1, 2008, pp. 107-115.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., & Gjessing, E. T. "Electrocoagulation of Potable Water." Water Research, vol. 18, no. 11, 1984, pp. 1355-1360.

World Bank. The Impact of Freshwater Availability on Global Economy. World Development Report, 2018.

Wu, C.F.J., Hamada, M.S., Hamada, M. Experiments: Planning, Analysis, and Optimization. 2nd ed., John Wiley & Sons, 2011.

Zaied, M., Bellakhal, N., & Haffidi, N. "Electrocoagulation Process for the Treatment of Industrial Effluents: Performance and Mechanisms." Environmental Science and Pollution Research, vol. 27, no. 8, 2020, pp. 8113-8125.

Zaied, M., Bellakhal, N., Cheref, A., & Dachraoui, M. "Electrocoagulation Treatment for Decolorization and COD Removal of Real Textile Wastewater Using Aluminium Electrodes." Journal of Hazardous Materials, vol. 165, no. 1-3, 2009, pp. 132-140.

Zazou, H., Afanga, H., Lekhlif, B., & Barka, N. "Removal of Methylene Blue by Electrocoagulation: Optimization and Modeling through Response Surface Methodology." Water Environment Research, vol. 91, no. 9, 2019, pp. 849-857.

Zhao, X., Su, Y., Li, M., & Chen, H. "Recent Advances in the Development of Electrocatalysts for Electrocoagulation." Environmental Science & Technology, vol. 55, no. 10, 2021, pp. 6789-6804.

Zodi, S., Potier, O., Lapicque, F., & Leclerc, J. P. "Treatment of the Industrial Wastewaters by Electrocoagulation: Optimization of Coupled Electrochemical and Sedimentation Processes." Desalination, vol. 261, no. 1-2, 2009, pp. 186-190.

Zollinger, H. Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. John Wiley & Sons, 2003.