

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

Union – Discipline - Travail

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut National Polytechnique
Félix HOUPHOUËT-BOIGNY



N° d'ordre : 115/2022

THESE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX
HOUPHOUËT-BOIGNY DE YAMOUSSOUKRO**

Mention : Chimie

Spécialité : Génie des procédés environnementaux

**ELIMINATION DES IONS PHOSPHATES ET NITRATES DES EAUX USEES
PAR LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION : MODELISATION ET
OPTIMISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES**

Présentée par

ANO JUDICAEL

Maître ès Sciences

Soutenue publiquement le 27 mai 2022 devant le jury composé de :

M. ELLEINGAND Fattoh Eric	Professeur titulaire, INP-HB (Yamoussoukro)	Président de jury
M. YAO Kouassi Benjamin	Professeur titulaire, INP-HB (Yamoussoukro)	Directeur de thèse
M. EKOUE Tchirioua	Professeur titulaire, UNA (Abidjan)	Rapporteur
M. OUATTARA Lassiné	Professeur titulaire, UFHB (Abidjan)	Rapporteur
M. ESSY Kouadio Fodjo	Maitre de conférences, UFHB (Abidjan)	Examineur
M. DROGUI Allali Patrick	Professeur titulaire, INRS (Canada)	Invité

DEDICACE

A Feu mon père N'ZI Ano,

A ma mère KOUAO Dja,

A ma femme YAO Aya Tatiana,

A mes adorables filles ANO Dja Orlane Divine Alexia et ANO Pagnibla Kendra Maryline Arabelle,

A mes oncles KOUAO Mian, KOUAO AYEMIAN, KOUAO TAND LOUIS, Feu KOUAO ADOU, KOUAO ATTA PASCAL qui ont cru en moi par leur soutien moral et financier. Sans vous je ne serais pas arrivé où je suis aujourd'hui.

A la tante ANGAMAN YAH MONIQUE, la 'Madré' merci pour tes conseils et ton encouragement,

A tous mes frères et sœurs.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
TABLE DES MATIERES	ii
REMERCIEMENTS	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xii
SIGLES ET ABREVIATIONS	xvi
RESUME	xviii
ABSTRACT	xix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. GENERALITES SUR LE PHOSPHORE ET L'AZOTE DANS LES EFFLUENTS	4
I.1.1. PROBLEMATIQUE DU PHOSPHORE ET DE L'AZOTE DANS LES EFFLUENTS .4	
I.1.1.1. Phosphore dans les effluents liquides	4
I.1.1.2. Azote dans les effluents liquides	5
I.1.1.3. Sources de pollution des eaux par les orthophosphates et les nitrates.....	6
I.1.1.4. Conséquences des eaux polluées en phosphates et en nitrates.....	7
I.1.1.4.1. Risques sur l'écosystème aquatique : l'eutrophisation	7
I.1.1.4.2. Risques sanitaires	9
I.1.2. PROCÉDES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES PHOSPHATES ET DES NITRATES	9
I.1.2.1. Traitements des orthophosphates	10
I.1.2.1.1. Précipitations chimiques des phosphates avec la chaux, le fer et l'aluminium.....	10
I.1.2.1.2. Cristallisation du phosphore sous forme de struvite.....	11
I.1.2.1.3. Elimination biologique des phosphates	14
I.1.2.2. Traitements des nitrates	15
I.1.2.2.1. Traitement chimique des nitrates.....	15
I.1.2.2.2. Elimination biologique des nitrates	16
I.1.2.2.3. Electroréduction (ER) des nitrates.....	17
Conclusion partielle	19
I.2. GENERALITES SUR LE PROCÉDE D'ELECTROCOAGULATION (EC)	19
I.2.1. COAGULATION - FLOCCULATION CHIMIQUE (CFC).....	19
I.2.2. DEFINITION ET PRINCIPE DE L'ELECTROCOAGULATION (EC)	22
I.2.3. THEORIE DE L'ELECTROCOAGULATION	23
I.2.4. REACTIONS CHIMIQUES MISES EN JEU DANS LE PROCESSUS D'EC	23
I.2.4.1. Réactions électrochimiques aux électrodes.....	24
I.2.4.2. Hydrolyse des cations métalliques dissous	25

I.2.4.3. Paramètres expérimentaux affectant le processus d'EC	26
I.2.4.3.1. Intensité de courant et le temps de traitement	27
I.2.4.3.2. pH de la solution.....	29
I.2.4.3.3. Matériaux des électrodes.....	29
I.2.4.3.4. Modes de connexion	30
I.2.4.4. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation	31
I.2.4.5. Applications de l'EC aux traitements des orthophosphates et des nitrates.....	32
Conclusion partielle	34
I.3. GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES (PE).....	34
I.3.1. TERMINOLOGIE.....	35
I.3.1.1. Facteurs et réponses.....	35
I.3.1.2. Domaine expérimental.....	36
I.3.1.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation	37
I.3.2. PLANS DE PREMIER DEGRE	37
I.3.2.1. Plans factoriels complets (PFC) à deux niveaux	38
I.3.2.2. Plan de Plackett et Burman (PPB).....	38
I.3.2.3. Estimation et significativité des effets des facteurs.....	39
I.3.2.4. Estimation de l'erreur expérimentale sur la réponse	40
I.3.3. PLANS DE SECOND DEGRE	41
I.3.3.1. Plan central composite (PCC)	41
I.3.3.2. Plan de Box-Behnken (PBB)	42
Conclusion partielle	42
I.4. CONCLUSION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITIONNEMENT DE LA THÈSE.....	43
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	
II.1. MATERIEL.....	45
II.1.1. EFFLUENT REEL.....	45
II.1.2. DISPOSITIF D'ELECTROCOAGULATION	45
II.2. METHODES.....	46
II.2.1. TESTS D'ELECTROCOAGULATION	46
II.2.2. METHODES ANALYTIQUES.....	47
II.2.2.1. Dosage des phosphates	47
II.2.2.2. Dosage des nitrates.....	47
II.2.2.3. Dosage de l'ammonium.....	47
II.2.2.4. Dosage des nitrites	47
II.2.2.5. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	48
II.2.2.6. Mesure du pH.....	48

II.2.2.7. Mesure de la conductivité	48
II.2.3. CARACTERISATION DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES PRODUITES.....	49
II.2.3.1. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX)	49
II.2.3.2. Identification des groupements fonctionnels par infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	49
II.2.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS SUR L'ELIMINATION INDIVIDUELLE DES ORTHOPHOSPHATES.....	50
II.2.4.1. Procédure expérimentale appliquée aux tests d'élimination des orthophosphates en solution	50
II.2.4.1.1. Application du plan factoriel complet (PFC).....	50
II.2.4.1.2. Application du plan central composite (PCC)	51
II.2.4.2. Etude de l'influence d'autres facteurs sur l'élimination des orthophosphates	52
II.2.5. ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS SUR L'ELIMINATION INDIVIDUELLE DES NITRATES	52
II.2.5.1. Procédure expérimentale appliquée aux tests d'élimination des nitrates en solution	52
II.2.5.1.1 Application du plan de Plackett-Burman (PPB)	52
II.2.5.1.2 Application du plan de Box-Behnken (PBB).....	53
II.2.5.2. Influence d'autres facteurs.....	54
II.2.6 . PROCEDURE EXPERIMENTALE APPLIQUEE AUX TESTS D'ELIMINATION SIMULTANEE DES ORTHOPHOSPHATES ET DES NITRATES EN SOLUTION.....	54
II.2.6.1. Effets des paramètres sur le traitement simultané des phosphates et des nitrates.....	54
II.2.6.2. Optimisation à l'aide du plan de Box-Behnken.....	55
II.2.7. EVALUATION DE L'EFFICACITE DU TRAITEMENT ET DU COUT DE L'OPERATION	56
II.2.7.1. Efficacité du traitement	56
II.2.7.2. Coût de l'opération.....	56
II.2.8. EVALUATION DES CONTRIBUTIONS RELATIVES DES FACTEURS SUR LES REPONSES.....	57
II.2.9. TRAITEMENTS STATISTIQUES DES DONNEES	57
II.2.9.1. Modélisation des réponses	57
II.2.9.1.1. Estimation des coefficients du modèle	57
II.2.9.1.2. Analyses statistiques.....	58
II.2.9.2. Critères d'optimisation des réponses.....	61
Conclusion partielle	62
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. TRAITEMENT INDIVIDUEL DES ORTHOPHOSPHATES EN MILIEU AQUEUX SYNTHETIQUE	63
III.1.1. RESULTATS DU PLAN FACTORIEL COMPLET	63

III.1.1.1. Modélisation des réponses relatives aux taux d'abattement des orthophosphates	64
III.1.1.1.1. Estimation et analyses statistiques des coefficients des effets.....	64
III.1.1.1.2. Etude comparative des contributions des facteurs et de leurs interactions des deux types d'électrodes.....	65
III.1.1.1.3. Effet de l'intensité de courant et du temps de traitement	67
III.1.1.1.4. Effet de la concentration initiale des orthophosphates	67
III.1.1.1.5. Effet du pH initial de la solution.....	68
III.1.1.1.6. Effet des interactions entre les facteurs.....	68
III.1.1.1.7 Evolution du pH de l'eau.....	72
III.1.1.1.8 Comparaison de l'efficacité des deux types d'électrodes	73
III.1.1.2 Modélisation des réponses relatives aux masses de boues.....	74
III.1.1.2.1. Application aux électrodes en aluminium	74
III.1.1.2.2. Application aux électrodes en fer.....	74
III.1.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT DES ORTHOPHOSPHATES	76
III.1.2.1. Modélisation des réponses en fonction des électrodes.....	76
III.1.2.2. Evaluation de la qualité des modèles	78
III.1.2.3. Etude de l'effet des facteurs par la méthode des surfaces de réponses.....	80
III.1.2.3.1. Application aux électrodes en aluminium	80
III.1.2.3.2. Application aux électrodes en fer.....	83
III.1.2.4. Optimisation multiobjective et étude technico-économique	84
III.1.2.4.1. Evaluation des conditions optimales	84
III.1.2.4.2. Etude technico-économique des conditions optimales.....	86
III.1.3. ANALYSE DES BOUES GENEREES PAR LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION	86
III.1.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	87
III.1.3.2. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	87
III.1.4. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC DES TRAVAUX ANTERIEURS	88
III.1.5. INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS	90
III.1.5.1. Influence du nombre d'électrodes.....	90
III.1.5.2 Influence de la masse de sulfate de sodium	91
III.1.5.3 Influence de la distance inter-électrode.....	93
III.1.5.4. Effet du type de connexion.....	94
Conclusion partielle.....	95
III.2 TRAITEMENT INDIVIDUEL DES NITRATES EN MILIEU AQUEUX SYNTHETIQUE	96
III.2.1. RESULTATS DU PLAN DE PLACKETT ET BURMAN.....	96
III.2.1.1 Etude du criblage des facteurs	96

III.2.1.2 Effet des facteurs d'influence sur la réduction des nitrates par EC	98
III.2.1.2.1. Effet de l'intensité de courant et du temps	98
III.2.1.2.2. Effets du type d'électrode.....	99
III.2.1.2.3. Effet du pH initial	99
III.2.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT DES NITRATES	100
III.2.2.1. Modélisation des réponses obtenues	100
III.2.2.2. Analyse statistiques des modèles quadratiques	102
III.2.2.3. Etude de l'effet des interactions par la méthode des surfaces de réponses	103
III.2.2.3.1. Interaction entre l'intensité de courant et le temps	103
III.2.2.3.2. Interaction entre l'intensité de courant et le pH.....	106
III.2.2.4. Optimisation multiobjective	108
III.2.3. INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS	109
III. 2.3.1. Influence de la concentration initiale des nitrates.....	109
III. 2.3.2. Influence du type de connexion	110
III.2.4. ANALYSE DES BOUES GENEREES	111
III.2.5. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC D'AUTRES ETUDES DE LA LITTERATURE.....	112
Conclusion partielle	113
III.3. TRAITEMENT SIMULTANE DES PHOSPHATES ET DES NITRATES: APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES SUR UN EFFLUENT REEL.....	114
III.3.1. EFFETS DES PARAMETRES SUR LE PROCESSUS DE TRAITEMENT SIMULTANE DES PHOSPHATES ET DES NITRATES EN MILIEU SYNTHETIQUE..	115
III.3.1.1. Influence du type de connexion	115
III.3.1.2. Effet de la concentration initiale des nitrates sur l'efficacité du procédé et sur la génération de l'azote ammoniacal.....	116
III.3.1.3. Influence des paramètres opératoires sur l'élimination simultanée des phosphates et des nitrates	117
III.3.1.3.1. Influence de l'intensité de courant et du temps	118
III.3.1.3.2 Influence du pH.....	119
III.3.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT SIMULTANE DES ORTHOPHOSPHATES ET DES NITRATES EN MILIEU SYNTHETIQUE.....	120
III.3.2.1. Modélisation des différentes réponses	120
III.3.2.2. Etude de la qualité des modèles	121
III.3.2.3. Etude des zones de conditions optimales potentielles.....	123
III.3.2.4. Optimisation multiobjective	125
III.3.2.5. Effet de la concentration de chlorure de sodium et étude technico-économique des conditions optimales	126
III.3.3. APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES SUR UNE EAU DOMESTIQUE DOPEE EN NITRATES ET ORTHOPHOSPHATES.....	128

III.3.4. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC D'AUTRES ETUDES DE LA LITTERATURE.....	129
Conclusion partielle	130
CONCLUSION GENERALE.....	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) du Département Génie Chimique Agro-alimentaire (GCAA) de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny de Yamoussoukro (INP-HB). Je tiens à remercier le Professeur **YAO Kouassi Benjamin**, Directeur du laboratoire et de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de cette institution. Merci de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire.

Je ne saurais commencer ces remerciements sans penser au Professeur **SORO Yaya**, pour avoir accepté de me trouver un encadreur au sein de l'INP-HB lorsque j'avais commencé le master.

Je voudrais rendre hommage à mon directeur de thèse Professeur **ADOUBY Kopoin** pour la confiance qu'il a placée en moi en acceptant de m'encadrer depuis le master jusqu'au doctorat. Sa présence régulière au laboratoire, ses suivis quotidiens et ses remarques pertinentes ont été pour moi un véritable atout pour le déroulement de cette thèse. Malheureusement, le destin en a décidé autrement. Notre adorable professeur nous a laissé pour un chemin de non-retour. Que le seigneur l'accueille dans son royaume. Je remercie encore Professeur **YAO Kouassi Benjamin** qui, malgré ses lourdes tâches administratives, a assuré la relève jusqu'à la soutenance de cette thèse.

Je remercie sincèrement Professeur **TROKOUREY Albert** et Professeur **DABLE Pierre**, membres du jury pour les différents comités de thèse. Vos critiques pertinentes, après mes différentes présentations, m'ont permis de mieux orienter mes travaux de recherches.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur **ELLEINGAND Fattoh Eric**, Professeur Titulaire à l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (INP-HB), pour l'honneur qui m'est fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur **OUATTARA Lassiné**, Professeur Titulaire à l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) et Monsieur **EKOU Tchirioua**, Professeur Titulaire à l'Université Nangui Abrogoua (UNA) pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse en acceptant d'en être les rapporteurs. Leurs critiques pertinentes ont permis d'améliorer de façon substantielle la qualité scientifique de ce manuscrit.

Je remercie particulièrement Monsieur **ESSY Kouadio Fodjo**, Maître de conférences à l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB), d'avoir pris le temps de juger et d'apporter sa contribution à l'amélioration de ce document en sa qualité d'examineur. Merci pour sa grande

disponibilité, pour l'intérêt manifesté et surtout le temps consacré à la lecture et la correction de ce manuscrit.

Toute ma reconnaissance à Monsieur **DROGUI Allali Patrick**, Professeur Titulaire à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS) du Canada. Ses différents séjours à l'INPHB ont été pour moi l'occasion de toucher du doigt sa passion pour l'électrotechnologie lors de nos échanges enrichissants et constructifs.

Ma gratitude va également à l'endroit de mes très chers Docteurs SORO Doudjo, ABRO Koutouan Désiré, BRITON Gouessé Henry, FANOUE Didier, GUEU Soumahoro, ASSEMIAN Alain Stéphane, KOUASSI Essaie Appia, KOUASSI Konan Edmond, ADJOUMANI Rodrigue, KONE Horo, NTAKIYIRUTA Pierre, KONAN Affoué Tindo Sylvie épouse LOUKOU, N'GUESSAN Yao Jean Claude. Vous avez toujours répondu favorablement lorsque j'avais besoin de vous.

A tous mes amis Doctorants du LAPISEN, ALLE Paul-Henri, YAPO N'Zébo Sylvestre, SANOUE Sibiri Ferdinand, OUATTARA Leygnima Yaya, KONAN Kouamé Thomas, BILE Yaba Virginie épouse KOMENAN, SOUMAHORO Brahim, SANOUE Ali et à tous ceux qui n'ont pu être cités. Merci à vous pour ces moments de joie, de difficultés que nous avons partagés au laboratoire tout au long de ces années de thèse. Que Dieu vous bénisse !

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tables des signes plus ou moins pour les plans de Plackett et Burman.....	39
Tableau 2 : Principe de construction du plan central composite [151]	42
Tableau 3 : Caractéristiques de l'eau de l'eau usée	45
Tableau 4 : Domaine expérimental du PFC (2^4)	51
Tableau 5 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PFC	51
Tableau 6 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation des essais en étoile et du centre du domaine pour le PCC.....	52
Tableau 7 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PPB	53
Tableau 8 : Domaine expérimental du PBB pour le traitement individuel des nitrates	54
Tableau 9 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PBB pour le traitement individuel des nitrates	54
Tableau 10: Domaine expérimental du PBB pour le traitement simultané	55
Tableau 11 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PBB pour le traitement simultané	55
Tableau 12 : Table de l'ANOVA.....	60
Tableau 13 : Récapitulatif des résultats du PFC	63
Tableau 14 : Estimation des coefficients et statistiques des modèles du PFC relatifs aux taux d'abattelements des phosphates	65
Tableau 15 : Estimation des coefficients des modèles du PFC relatifs aux masses des boues obtenues avec les électrodes en aluminium	74
Tableau 16 : Estimation des coefficients des modèles du PFC relatifs aux masses obtenues avec les électrodes en fer	75
Tableau 17 : Récapitulatif des résultats du plan en étoiles et du centre du domaine	77
Tableau 18 : Analyse de la variance des modèles de 2^{nd} degré relatifs au PCC	80
Tableau 19 : Conditions optimales obtenues avec le PCC	85
Tableau 20 : Résultats des tests de confirmation des conditions optimales du PCC	85
Tableau 21 : Etude économique des conditions optimales	86
Tableau 22 : Comparaison des résultats du traitement individuel des phosphates avec quelques travaux de la littérature	89
Tableau 23 : Résultats du PPB	97
Tableau 24 : Coefficients du PPB et leurs significativités	97
Tableau 25 : Résultats des essais du PBB pour le traitement individuel des nitrates	100

Tableau 26 : Résumé de l'analyse statistique des modèles quadratiques du PBB pour le traitement individuel des nitrates	102
Tableau 27 : Conditions optimales du PBB pour le traitement individuel des nitrates	108
Tableau 28 : Comapraison des résultats du traitement individuel des nitrates avec quelques travaux de la littérature	113
Tableau 29: Résultats du plan du PBB pour le traitement simultané	120
Tableau 30 : ANOVA des réponses du traitement simultané	123
Tableau 31 : Résultats de l'optimisation multicritère du traitement simultané des deux nutriments.....	125
Tableau 32 : Valeurs des abattements des phosphates et des nitrates, de l'ammonium et des nitrites en fonction de la masse d'électrolyte.....	126
Tableau 33 : Etude économique du traitement simultané des deux nutriments dans les conditions optimale du scénario 1	128
Tableau 34 : Comparaison des resultats du traitement simultané avec quelques travaux de la littérature.....	129

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Fraction molaire des formes d'orthophosphates en fonction du pH [42].....	5
Figure 2 : Principe de la déphosphatation biologique [47].....	14
Figure 3 : Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale [22]	20
Figure 4 : Adsorption et pontage à l'aide de polymère	21
Figure 5 : Principe du procédé d'électrocoagulation	22
Figure 6 : Diagramme de spéciation des produits d'hydrolyse mononucléaires pour les ions (a) Fe^{3+} et (b) Al^{3+} à concentration de 1 μM [104].....	26
Figure 7 : Différents types de connexion [22]	30
Figure 8 : Domaine expérimental d'un plan de deux facteurs.....	37
Figure 9 : Photos du dispositif d'électrocoagulation constitué par les électrodes (a), le support (b) et la cellule électrolytique (c).....	45
Figure 10 : Schéma du dispositif expérimental.....	46
Figure 11 : Diagramme de Pareto des effets des facteurs et de leurs interactions	66
Figure 12 : Interaction X_1X_2 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en aluminium selon le PFC.....	69
Figure 13 : Interaction X_2X_4 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en aluminium selon le PFC	69
Figure 14 : Interaction X_1X_3 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC.....	70
Figure 15 : Interaction X_2X_3 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC.....	71
Figure 16 : Interaction X_3X_4 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC.....	71
Figure 17 : Evolution du pH initial : (a) électrodes en aluminium et (b) électrodes en fer	72
Figure 18 : Comparaison des taux d'abattement obtenus avec les deux types d'électrodes	73
Figure 19 : Interaction X_1X_4 sur les productions de boues obtenues avec des électrodes en fer selon le PFC pendant le traitement des phosphates.....	76
Figure 20 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales obtenues avec les électrodes en aluminium : (a) Taux d'abattement des phosphates et (b) masses des boues	78
Figure 21 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales obtenues avec les électrodes en fer : (a) Taux d'abattement des phosphates et (b) masses des boues.....	79

Figure 22 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_1X_4 (courant – temps) avec les électrodes en aluminium.....	81
Figure 23 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_2X_3 (concentration - pH) avec les électrodes en aluminium	82
Figure 24 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et de la masses des boues (b) pour l'interaction X_1X_4 (courant – temps) avec les électrodes en fer:	83
Figure 25 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_2X_3 (concentration - pH) avec les électrodes en fer	84
Figure 26 : Spectres DRX des boues obtenues lors du traitement individuel des phosphates avec : (a) les électrodes en aluminium et (b) électrodes en fer	87
Figure 27 : Spectres infrarouge des boues séchées obtenues lors du traitement individuel des phosphates.....	88
Figure 28 : Variation de l'énergie consommée et de l'abattement des phosphates en fonction du nombre d'électrodes avec les électrodes en aluminium ($C_{OP} = 48,55$ mg/L ; $t = 59$ min ; $I = 1,09$ A ; $m_e = 2$ g et $pH_i = 4$).....	90
Figure 29 : Variation de l'énergie consommée et de l'abattement des phosphates en fonction du nombre d'électrodes avec les électrodes en Fer ($C_{OP} = 26,8$ mg/L ; $t = 48$ min ; $I = 0,85$ A ; $m_e = 2$ g et $pH_i = 3$).....	91
Figure 30 : Evolution du taux d'élimination des phosphates et de l'énergie consommée en fonction de la masse d'électrolyte avec les électrodes en aluminium ($C_{OP} = 48,55$ mg/L ; $t = 59$ min ; $I = 1,09$ A et $pH_i = 4$).....	92
Figure 31 : Evolution du taux d'élimination des phosphates et de l'énergie consommée en fonction de la masse d'électrolyte avec les électrodes en Fer (temps = 40 min, $C_{OP} = 40$ mg/L $pH = 3$ et $I = 1$ A)	93
Figure 32 : Evolution du taux d'abattement et de l'énergie consommée en fonction de la distance inter électrode avec des électrodes en aluminium (a) et des électrodes en fer (b) ($C_{OP} = 40$ mg/L ; $pH = 3$ et $I = 1$ A)	93
Figure 33 : Effet du type de connexion sur l'élimination des phosphates.....	94
Figure 34 : Diagramme de Pareto du PPB	98

Figure 35 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales pour (a) le taux d'élimination des nitrates, (b) l'ammonium généré, (c) la masse de boue et (d) le coût de l'opération dans le cadre du traitement individuel des nitrates	103
Figure 36 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du taux d'abattement des nitrates pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates	104
Figure 37 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de l'ammonium généré pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates	104
Figure 38 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de la masse de boue pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates	104
Figure 39 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du coût du traitement pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates	105
Figure 40 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du taux d'abattement des nitrates pour l'interaction intensité de courant – pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates	106
Figure 41 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de l'ammonium généré pour l'interaction intensité de courant – pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates	107
Figure 42 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de la masse de boue pour l'interaction intensité de courant – pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates.....	107
Figure 43 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du coût du traitement pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates	107
Figure 44 : Effet de la concentration initiale du nitrate : $I = 1,8 \text{ A}$; $\text{pH} = 8,73$ et $\text{NaCl} = 2 \text{ g}$ dans le cadre du traitement individuel des nitrates	109
Figure 45 : Effets du type de connexion et du type de matériel sur les taux d'abattement des nitrates et sur l'ammonium généré dans le cadre du traitement individuel des nitrates.....	111
Figure 46 : Spectres DRX (a) et IR (b) des boues obtenues lors du traitement individuel des nitrates avec les électrodes en aluminium	112

Figure 47 : Effet du type de matériel d'électrodes sur le traitement simultané des deux nutriments	115
Figure 48 : Effets de la concentration initiale des nitrates sur l'élimination des phosphates et l'ammonium généré avec les électrodes d'aluminium	116
Figure 49 : Effets de la concentration initiale des nitrates sur l'élimination des phosphates et l'ammonium généré avec les électrodes de fer	116
Figure 50 : Taux d'élimination des phosphates et des nitrates en fonction de l'intensité de courant (pH non ajusté ; t = 30 min ; 1,7 g de chlorure de sodium).....	118
Figure 51 : Taux d'élimination des phosphates et des nitrates en fonction du temps (pH non ajusté, I = 2,5A ; 2 g de chlorure de sodium).....	118
Figure 52 : Effet du pH initial sur le traitement simultané des deux polluants (I = 2,5 A ; t = 60 min ; 2 g de chlorure de sodium).....	119
Figure 53 : Relation entre les valeurs prédites et expérimentales du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium généré (c) et du coût de l'opération (d) dans le cadre du traitement simultané	122
Figure 54 : Courbe d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium formé (c) et le coût de l'opération (d) pour l'interaction Temps-Intensité (X_1X_2)	124
Figure 55 : Courbe d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium formé (c) et du coût de l'opération (d) pour l'interaction Temps-Intensité (X_1X_2)	124
Figure 56 : Effet de la masse de chlorure de sodium sur les pertes de masses et l'énergie consommée	127

SIGLES ET ABREVIATIONS

AFNOR	:	Association Française de Normalisation
ANOVA	:	Analyse Of Variance
BP-S	:	Bipolaire Série
CFC	:	Coagulation-floculation chimique
CIAPOL	:	Centre ivoirien antipollution
CODINORM	:	Côte d’Ivoire Normalisation
C_{OP}	:	Concentration initiale d’orthophosphates
C_N	:	Concentration initiale des nitrates
DCO	:	Demande Chimique en Oxygène
ddp	:	Différence de potentiel
DRX	:	Diffraction des Rayons X
EC	:	Electrocoagulation
ER	:	Electroréduction
IR-TF	:	Infrarouge à Transformée de Fourier
IS	:	Indice de saturation
INP-HB	:	Institut National polytechnique Felix Houphouët Boigny
HAP	:	Hydroxyapatite
K_s	:	Constance de solubilité
MAP	:	Magnésium ammonium phosphate
m_e	:	Masse d’électrolyte
MES	:	Matières En Suspension
MPE	:	Méthodologie des Plans d’Expériences
MP-P	:	Monopolaire Parallèle
MP-S	:	Monopolaire Série
MSR	:	Méthodologie des surfaces de réponse
OFAT	:	One factor at a time
OMS	:	Organisation mondiale de la santé
PAI	:	Produit d’activité des ions
PBB	:	Plan Box-Behnken
PE	:	Plan d’expériences
PPB	:	Plan de Plackett et Burman
PCC	:	Plan Central Composite

PFC	:	Plan Factoriel Complet
pZ	:	Potentiel Zeta
SCEE	:	Somme des carrés des écarts de l'erreur expérimentale
SCEL	:	Somme des carrés des écarts dus à la liaison
SCER	:	Somme des carrés des écarts des résidus
STCE	:	Somme totale des carrés des écarts
STEP	:	Station d'épuration
USEPA	:	United State environmental protection agency
UV	:	Ultraviolet
WRC	:	Water Research Commission

RESUME

L'objectif principal de cette thèse est d'optimiser l'élimination des orthophosphates et des nitrates par le procédé d'électrocoagulation (EC) via les plans d'expériences. L'étude a porté sur l'élimination des deux polluants pris séparément puis simultanément. Les effets des différents paramètres inhérents à ce procédé tels que l'intensité du courant, le temps d'électrolyse, la concentration initiale du polluant, le pH, le type d'électrode et le type d'électrolyte sur l'efficacité du traitement des polluants ont été étudiés en utilisant les plans de premier degré. Le calcul des coefficients des modèles avec le logiciel NemrodW a permis de montrer que l'intensité du courant et le temps de traitement ont un effet positif sur l'efficacité du traitement tandis que le pH et la concentration initiale ont un effet négatif quel que soit le type de polluant. Il ressort aussi que les électrodes d'aluminium s'avèrent plus efficaces que celles faites en fer quelle que soit la nature du polluant. De plus, une optimisation multiobjective du procédé avec la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été réalisée. Pour le traitement individuel des phosphates en solution, les critères ont consisté à maximiser l'efficacité du traitement tout en minimisant la masse des boues produites, ce qui a permis d'éliminer 99,33% de phosphates avec 2,1 g de boue produite. Pour le traitement individuel des nitrates, les critères ont consisté à maximiser l'abattement tout en minimisant l'ammonium généré et le coût du traitement, ce qui a donné expérimentalement 73,8% de nitrate avec 12,02 mg.L⁻¹ d'ammonium formé et un coût de 720,2 FCFA/m³. Enfin, les deux polluants, pris ensemble dans un même effluent, ont fait l'objet de modélisation et d'optimisation. Une optimisation multiobjective a permis de considérer deux scénarii. Le premier scénario, consistant à maximiser que les taux d'abattement des deux nutriments, a permis d'éliminer respectivement 89,21% et 69,06% de phosphates et de nitrate avec 13,68 mg.L⁻¹ d'ammonium généré et un coût de traitement de 1853,7 FCFA/m³. Dans le deuxième scénario où l'optimisation a consisté à maximiser les taux d'élimination tout en minimisant le coût du traitement, 91,06% et 51,2% de phosphates et de nitrates ont été respectivement éliminés avec un coût de traitement de 934 FCFA/m³ et 11,44 mg.L⁻¹ d'ammonium généré. L'application des conditions optimales du scénario 1 sur un effluent réel de la station d'épuration de l'INP-HB a été réalisée, ce qui a permis d'éliminer respectivement 92,97% des phosphates et 90,27% des nitrates.

Mots clés : nitrates, orthophosphates, électrocoagulation, boues, modélisation, plans d'expériences, optimisation multiobjective.

ABSTRACT

The main objective of this thesis project is to optimize the orthophosphates and nitrates removals by electrocoagulation (EC) process through experimental designs. The study is focused on the elimination of the two pollutants taken separately and then simultaneously. The effects of the various parameters inherent in this process such as current intensity, electrolysis time, concentration of the pollutant, pH, type of electrode and type of electrolyte on the treatment efficiency of pollutants were investigated using first degree models. The calculation of the model coefficients with the NemrodW software has shown that the current intensity and treatment time have a positive effect on the efficiency of the treatment. On the other hand, pH and initial concentration have a negative effect whatever the pollutant. It also appears that aluminum electrodes are more effective than iron electrodes regardless of the nature of the pollutant. In addition, multiobjective optimization of the process with the response surfaces methodology was carried out. For the individual treatment of the phosphates in solution, the criteria were to maximize efficiency of treatment while minimizing the mass of produced sludge, which allowed to remove 99.33% of phosphates with 2.1 g of produced sludge. For the individual treatment of nitrates, the criteria were to maximize nitrate removal percentage while minimizing ammonium generated and operating cost, which experimentally gave 73.8% of nitrate removal with 12.2 mg.L⁻¹ of ammonium generated and operating cost of 720.2 FCFA/m³. Finally, the two pollutants, taken together in the same effluent, have been the subject of modeling and optimization. Two scenarios were considered for process optimization. With the first scenario, consisting in maximizing the removal rates of the two nutrients, 89.21% and 69.06% of phosphates and nitrate were removed, respectively, with 13.68 mg.L⁻¹ of ammonium generated and operating cost of 1853.7 FCFA/m³. In the second scenario where the optimization consisted in maximizing the removal rates while minimizing operating cost, 91.06% and 51.2% of phosphates and nitrate were eliminated, respectively, with a treatment cost of 934 FCFA/m³ and 11.44 mg.L⁻¹ of ammonium generated. The application of the optimal conditions of scenario 1 on real effluent from the INP-HB treatment plant was carried out, which enabled the removal of 92.97% of phosphates and 90.27% of nitrates, respectively.

Keywords: Nitrates, orthophosphates, electrocoagulation, sludge, operating cost, experimental designs, multiobjective optimization

INTRODUCTION GENERALE

Le phénomène d'eutrophisation est l'un des problèmes environnementaux les plus graves qui sévissent dans le monde entier [1]. Selon les statistiques de Water Research Commission, Afrique du Sud, 54%, 53%, 48% et 28% des lacs d'Asie, d'Europe, d'Amérique du Nord et d'Afrique sont respectivement confrontés à des problèmes d'eutrophisation [2]. Se manifestant par une prolifération d'algues à la surface des plans d'eaux, ce phénomène affecte tant la qualité, la durabilité que la biodiversité des eaux de surface qui constituent une grande réserve pour la production d'eau potable [3,4].

Les polluants responsables de ces situations sont généralement les orthophosphates et les nitrates lorsqu'ils se retrouvent en excès dans l'eau [5–7]. Provenant naturellement du cycle de dégradation de la matière organique, leurs teneurs dans les cours d'eau sont naturellement faibles. Ainsi, l'évolution naturelle du phénomène d'eutrophisation dans les eaux est donc très lente [8]. Si elle s'est accélérée ces dernières décennies, cela est dû à plusieurs sources anthropiques telles que les activités domestiques et industrielles ainsi qu'à l'utilisation intensive de fertilisants lors des pratiques agricoles [9]. Ces grandes quantités d'effluents produites par ces différentes activités, généralement rejetés dans la nature sans traitement préalable, sont pour la plupart au-delà de la capacité auto-épuratrice de l'environnement entraînant ainsi l'augmentation des teneurs de ces polluants dans les eaux de surface et souterraines [10].

En plus des problèmes liés à l'environnement, une forte concentration de nitrates dans les eaux de boisson constitue des risques sanitaires dont les effets se résument principalement dans la synthèse des nitrosamines et des nitrosamides cancérigènes ainsi que la formation de la méthémoglobine (incapacité du sang à céder l'oxygène au tissu de l'organisme) chez les nourrissons et les femmes enceintes [11,12].

Face à ces différents problèmes, les normes de rejets érigées par les organisations nationales et internationales sont devenues de plus en plus draconiennes. L'agence américaine de la protection de l'environnement (USEPA) et l'organisation mondiale de la santé (OMS) ont fixé une teneur maximale de 50 mg/L de nitrates dans les eaux de boisson [13,14]. La réglementation ivoirienne établie par Côte d'Ivoire Normalisation (CODINORM) a fixé la teneur maximale en orthophosphates à 15 mg.L⁻¹ dans les eaux de rejet [15]. Il est donc nécessaire de traiter ces eaux avant d'être rejetées dans l'environnement. Ainsi, plusieurs méthodes ont été développées et classées en deux catégories: les procédés physicochimiques (les échanges ioniques, les technologies membranaires, l'adsorption, la précipitation chimique) et les procédés biologiques (la biofiltration, les boues activées, les lagunages etc.) [16,17]. Ces méthodes présentent le plus souvent des limites dans leurs mises en œuvre. Les échanges ioniques, l'adsorption et les techniques membranaires ne détruisent pas le polluant mais le

déplacent de la phase liquide à la phase solide constituant ainsi un déchet secondaire. Aussi, la régénération des matériaux adsorbants ou des membranes nécessite un coût lié à la technologie utilisée. Quant à la précipitation chimique et la coagulation chimique, elles nécessitent plusieurs étapes, un contrôle rigoureux du pH et l'utilisation de produits chimiques souvent très coûteux. Par ailleurs, elles produisent une grande quantité de boue qu'il faut gérer à la fin du traitement (compostage, stockage, incinération etc.) [18]. En ce qui concerne les méthodes biologiques, en plus de leur lenteur intrinsèque, elles nécessitent l'élimination des boues de biomasse et une désinfection de l'eau traitée [19]. En outre, ces procédés naturels sont très sensibles à certains paramètres comme la température, le pH, la conductivité et la présence de certains composés toxiques.

Vu les limites des procédés précédents, la recherche de procédés alternatifs et moins contraignants a abouti à la mise en place de techniques électrochimiques plus efficaces telles que l'électroréduction (ER) et l'électrocoagulation (EC) [20,21]. Ces procédés présentent de nombreux avantages liés au processus de réaction rapide, à la simplicité des équipements, à une facilité d'automatisation, à une efficacité d'élimination élevée et à l'utilisation de moins de produits chimiques [22,23]. Cependant, l'action de l'ER est sélective car elle ne s'applique spécifiquement qu'à certains types de polluants tels que les nitrates et nécessite l'utilisation d'électrodes très coûteuses telles que Ti, Pd, Pd/Sn, Ti/IrO₂-Pt ... [24]. En revanche, l'EC utilise des électrodes en fer ou en aluminium moins chères et facilement accessibles. Aussi, c'est une méthode qui combine les avantages de plusieurs procédés (la coagulation-floculation, l'adsorption, la flottation et l'électrochimie) la rendant efficace dans le traitement d'une grande variété de polluants (inorganiques et organiques) [25–27].

Le processus d'EC implique la génération *in situ* des cations métalliques ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou Al^{3+}) par oxydation à l'anode avec la formation simultanée d'ions hydroxyde et de dihydrogène gazeux à la cathode lors du passage d'un courant électrique à travers des électrodes plongées dans l'effluent [28–31]. Les cations métalliques réagissent spontanément avec les ions hydroxydes (OH^-) générant différentes espèces coagulantes dissoutes ou peu solubles $\text{M}(\text{OH})_n$ ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$) [32–35]. Ces espèces dissoutes sont capables de coaguler et flocculer les polluants tandis que les espèces $\text{M}(\text{OH})_n$, avec leur grande surface spécifique, leur permettent de les adsorber [25]. Les floccs formés sont généralement éliminés par décantation, flottation et filtration [36].

Des études portant sur l'élimination des orthophosphates et des nitrates des eaux par le procédé d'électrocoagulation ont été décrites dans la littérature [24,37–40]. Bien que les études existantes aient donné des rendements très satisfaisants, les courants utilisés sont généralement

élevés avec des temps de traitement longs entraînant ainsi des coûts d'opération élevés et des productions importantes de boue. Il serait donc judicieux de tenir compte de ces deux paramètres afin d'évaluer la viabilité d'un tel procédé à grande échelle. Par ailleurs, la plupart des études existantes dans la littérature portent sur le traitement individuel des deux polluants. Très peu d'études existent sur la compétition lors de l'élimination simultanée des deux pollutions ainsi que sur l'optimisation du processus de traitement simultané de ces deux polluants. Enfin, les auteurs se contentent généralement d'éliminer les nitrates si bien que la quantification des sous-produits générés (azote ammoniacal et nitrite) et l'effet des paramètres sur leur production restent limités. Notre réflexion s'est donc recentrée autour de cette question centrale : comment optimiser le traitement de ces polluants en milieu aqueux tout en minimisant certains paramètres tels que le coût du traitement, la masse des boues produites ainsi que la quantité des sous-produits générés ? La méthodologie des plans d'expériences (MPE) pourrait être un outil parfait pour répondre à cette préoccupation. C'est un outil statistique qui est basé sur le développement de modèles mathématiques pour l'évaluation des effets individuels et d'interaction des facteurs, la modélisation et l'optimisation multiobjective du processus avec un nombre réduit d'essais. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse visent à combler les limites des travaux antérieurs par l'utilisation des plans d'expériences.

Ainsi, l'objectif général de cette thèse est de réaliser une optimisation technico-économique de l'élimination des phosphates et des nitrates des eaux usées par le procédé d'EC. De façon spécifique, il s'agira de :

- Modéliser et optimiser le processus de traitement individuel des orthophosphates ;
- Modéliser et optimiser le processus de traitement individuel des nitrates ;
- Etudier la compétition entre l'élimination des phosphates et des nitrates ainsi que l'optimisation du processus dans le cadre d'un traitement simultané ;
- Appliquer les conditions optimales de traitement simultané sur un effluent réel.

La présente thèse comprend trois (3) chapitres encadrés par une introduction et une conclusion générale. Le **chapitres I** de notre étude est consacré à une analyse bibliographique portant sur les généralités sur l'azote et le phosphore dans les effluents, le procédé d'électrocoagulation et les plans d'expériences utilisés dans le cadre de cette thèse. Le **chapitres II** concerne la description du matériel utilisé ainsi que la méthodologie employée pour réaliser cette étude. Le **chapitre III** exposera les différents résultats obtenus et la discussion.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est de présenter les bases scientifiques nécessaires qui nous permettront d'orienter les travaux de cette thèse. Dans un premier temps, nous avons présenté la problématique de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par le phosphore et l'azote. Il résume les différentes formes de phosphore et d'azote présentes dans les eaux usées, les différentes sources de pollution, les risques environnementaux et sanitaires ainsi que les méthodes classiques utilisées et leurs limites. Un récapitulatif du principe de l'électrocoagulation a été aussi donné ainsi que les différents résultats relatifs aux traitements des phosphates et des nitrates. Enfin, la méthodologie des plans d'expériences a été présentée en insistant sur les différents plans utilisés dans le cadre de cette thèse.

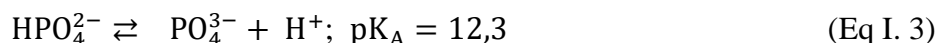
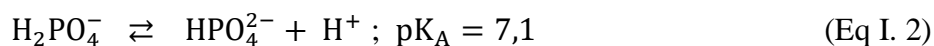
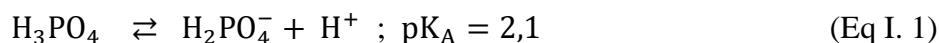
I.1. GENERALITES SUR LE PHOSPHORE ET L'AZOTE DANS LES EFFLUENTS

I.1.1. PROBLEMATIQUE DU PHOSPHORE ET DE L'AZOTE DANS LES EFFLUENTS

I.1.1.1. Phosphore dans les effluents liquides

Le phosphore est présent un peu partout dans le milieu naturel : le sol, l'eau de surface et souterraine. C'est l'un des éléments essentiels pour de nombreux organismes vivants. Le phosphore est présent sous deux formes dans l'eau : les formes dissoutes et les formes particulaires. L'ensemble de ces deux formes constituent le phosphore total dans l'eau.

Le phosphore dissous se retrouve dans les plans d'eau sous trois formes chimiques : les orthophosphates, les polyphosphates (polymères d'acide phosphorique) et les phosphates organiques [18]. Les orthophosphates constituent 50 à 70 % du phosphore dans les rejets domestiques [41]. C'est le phosphore biodisponible par les plantes. Il existe sous trois formes dans l'eau (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) et proviennent des trois états de protonisation lors de la dissociation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) (Eq I.1 à Eq I.3) [18] :



La prédominance de ces trois différentes formes chimiques des orthophosphates qui est fonction du pH du milieu, est illustrée par la **figure 1**. Le pH des eaux usées étant relativement neutre, les formes principales sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

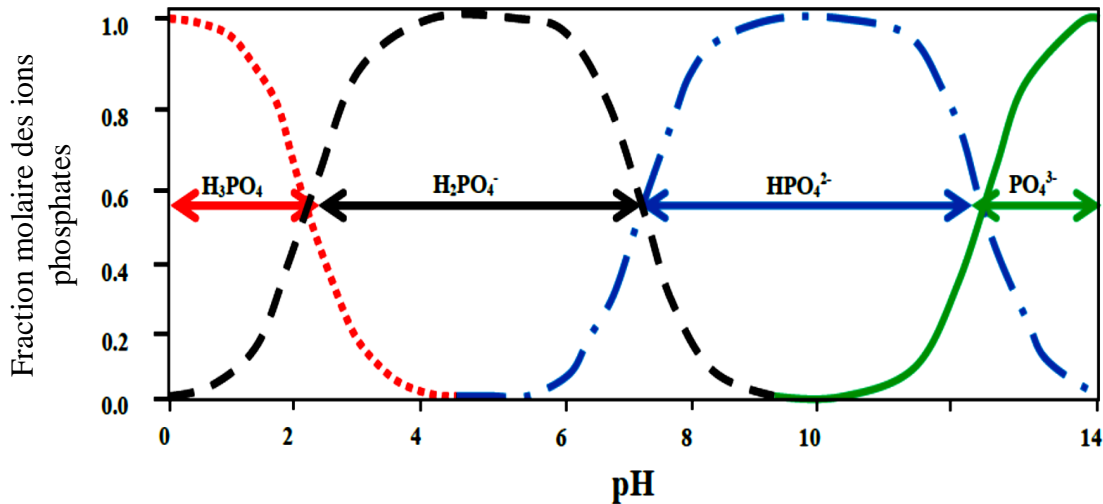


Figure 1: Fraction molaire des formes d'orthophosphates en fonction du pH [42]

Les polyphosphates, encore appelés phosphates condensés, correspondent à des ions plus complexes des phosphates minéraux (métaphosphates $P_3O_9^{3-}$, les triphosphates $P_3O_{10}^{5-}$, les pyrophosphates $P_2O_7^{4-}$ etc.). On les retrouve dans les rejets domestiques et industriels. Ils proviennent souvent des détergents et des produits nettoyants [41]. Tous les polyphosphates s'hydrolysent progressivement dans les solutions aqueuses et se transforment en orthophosphates. L'équation (Eq I. 4) illustre l'hydrolyse d'un polyphosphate :



Les phosphates organiques correspondent à des molécules de phosphates associées à des molécules à bases carbonées comme dans la matière organique vivante ou morte (animaux, végétaux, microorganismes, etc.). Les formes organiques dissoutes sont les trioses phosphatés, les acides nucléiques, les phospholipides, les acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées.

Les formes particulières du phosphore sont celles qui sont associées aux particules en suspension, incorporées dans les organismes vivants ou morts. On les retrouve aussi dans les sédiments et les boues de stations d'épuration. La forme particulière, contenue dans l'eau, est constituée de minéraux insolubles ou peu solubles constitués de cristaux formés avec des sels de calcium, de fer ou d'aluminium.

I.1.1.2. Azote dans les effluents liquides

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78% des éléments de l'atmosphère et est sous forme de diazote (N_2). Dans l'eau, la forme dissoute de

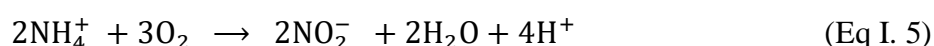
l'azote se trouve en solution sous forme oxydée (nitrates NO_3^- et nitrites NO_2^-) et sous forme réduite (azote ammoniacal (NH_3 ; NH_4^+)). Ils représentent la forme biodisponible de l'azote. Ces formes se retrouvent en équilibre dans quatre environnements : l'atmosphère, le sol, l'eau et la biomasse. Il existe différents échanges entre ces différentes formes pendant cet équilibre appelés cycle de l'azote [43]. Cinq réactions sont à l'origine de ce cycle: la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification [18].

- **La fixation - l'assimilation - l'ammonification**

Certaines bactéries qui vivent dans les sols et dans l'eau fixent et assimilent l'azote atmosphérique gazeux pour le convertir en ammonium et en ammoniac, utilisables par les plantes et les animaux.

- **La nitrification**

C'est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrates NO_3^- par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes. La réaction en chaîne se fait par catalyse enzymatique reliée à des bactéries dans le sol et dans les eaux (Eq I. 5 et Eq I. 6)



- **La dénitrification**

C'est la réduction des nitrates en azote gazeux sous l'action de bactéries dénitrifiantes. A ces différentes formes d'azote issues du cycle naturel s'ajoute une quantité importante venant des activités anthropogéniques telles que l'utilisation intensive des engrais pour l'agriculture, des déchets d'animaux produits par les élevages intensifs (lisiers, fumiers), de l'eau résiduaire des collectivités et de certaines industries [44].

I.1.1.3. Sources de pollution des eaux par les orthophosphates et les nitrates

Les nitrates sont présents naturellement dans l'eau. Ils sont issus du cycle naturel de dégradation de la matière organique. Quant au phosphore, il est naturellement présent dans certaines roches qui, sous l'effet des conditions géologiques et atmosphériques, s'érodent lentement puis les libèrent dans l'environnement pour se retrouver dans les plans d'eau par le phénomène de ruissellement. Par ailleurs, la décomposition de la matière organique, après la mort des organismes végétaux et animaux, est aussi source de pollution naturelle des eaux en phosphore et en azote. En absence d'interventions humaines, les eaux de surfaces contiennent cependant très peu de phosphates et de nitrates.

Ces différents mécanismes naturels d'apport de nutriments prennent assez de temps pour être perceptible à l'échelle humaine. Malheureusement le constat est alarmant, les teneurs en phosphates et en nitrates dans les eaux de plusieurs lacs, fleuves et rivières ont augmenté de façon drastique depuis quelques décennies. Plusieurs sources anthropiques sont à l'origine de cette situation en raison du développement des collectivités humaines à l'intérieur des bassins versants. Ces apports dus aux activités agricoles (fertilisants et élevages), industrielles et domestiques (rejets non traités) restent prépondérants [45,46]. Les pollutions azotées et phosphorées provenant de l'agriculture, font suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et phosphorés, des produits phytosanitaires et à la pratique de l'élevage intensif. A cela s'ajoutent le ruissellement et le lessivage des terres agricoles fertilisées ou les zones de stockage d'excréments animaux. Suite à ces différents processus, ces éléments peuvent se retrouver soit dans les sols, soit dans les milieux lacustres, les fleuves et les rivières. Les produits lessiviels constituent la principale source de phosphore dans les effluents domestiques. Ils constituent plus de la moitié des phosphates déversés (50 à 70%) [47]. On les retrouve dans la fabrication de nombreux produits commerciaux d'usage courant comme les détergents et les produits nettoyants tels que le tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et les anticorrosifs comme l'hexamétophosphate de sodium $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. L'usage de ces produits commerciaux contribue à accroître la concentration en phosphore des eaux usées domestiques. Enfin, les apports industriels de phosphore et d'azote dans les eaux usées sont constitués des effluents d'industries d'engrais chimiques, d'agroalimentaire, de laveries industrielles (buanderie, lavage auto etc.). Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques pour des régions relativement urbanisées.

I.1.1.4. Conséquences des eaux polluées en phosphates et nitrates

Le phosphore et l'azote sont des éléments essentiels au bon maintien des écosystèmes aquatiques. Cependant, de fortes teneurs de ces nutriments dans les bassins versants ou dans les lacs peuvent avoir des conséquences désastreuses tant sur le plan environnemental que sanitaire.

I.1.1.4.1. Risques sur l'écosystème aquatique : l'eutrophisation

Le phosphore et l'azote représentent les éléments nutritifs essentiels à la croissance des végétaux et des microorganismes. Lorsque ces nutriments sont présents en grande quantité dans les plans d'eaux, cela entraîne un développement planctonique, une prolifération des algues et des macrophytes dans les rivières, les lacs, les zones côtières et les estuaires. Cet excès de nutriments conduit finalement à l'eutrophisation des cours d'eau. Le phosphore est l'un des

nutriments de base favorisant l'eutrophisation [4]. Le phénomène conduit à une augmentation de la charge naturelle de l'écosystème en matière organique à dégrader. C'est l'un des problèmes environnementaux les plus graves affectant la qualité et la durabilité des plans d'eau de faible hydrodynamisme dans le monde entier [1]. En effet, ce phénomène peut provoquer une diminution des niveaux d'oxygène dans l'eau via la dégradation des algues, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les poissons et les autres formes de vie aquatique, entraînant une réduction de la biodiversité [3,4]. D'autres symptômes de changement tout autant indésirables apparaissent (mauvaises odeurs, eau trouble ...) et donc interfèrent dans l'utilisation de l'eau [48]. La dégradation de la qualité de l'eau entraîne une augmentation considérable du coût de traitement dans les usines de traitement. Selon Ramade [49], quatre principales étapes ont lieu dans l'eutrophisation des eaux et peuvent être énumérées comme suit :

- Pollution croissante ;
- Prolifération des algues ;
- Décomposition anaérobie ;
- Dégradation extrême du milieu avec une simplification des espèces présentes.

Au premier stade, les plans d'eau exposés à une pollution croissante accumulent d'importantes quantités de substances nutritives amenées par des effluents d'origine diverses (domestiques, industrielles, agricoles etc.).

L'accumulation d'éléments nutritifs dans l'eau provoque une augmentation considérable de la biomasse phytoplanctonique (deuxième phase) se traduisant par un accroissement de turbidité des eaux. Celles-ci se chargent d'une quantité considérable d'algues microscopiques et filamenteuses, ce qui leur confère une couleur verdâtre. Tout ceci empêche la lumière solaire d'atteindre les zones profondes des cours d'eau limitant ainsi l'activité photosynthétique.

Au troisième stade, la mort de la masse considérable d'algues plus âgées va provoquer la consommation rapide de l'oxygène contenu dans les couches profondes. Il survient donc un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes vivants [47].

L'ultime stade de l'eutrophisation est marqué par l'apparition de fermentations anaérobies après déplétion totale de l'oxygène dissous provoqué par la mort de la masse considérable d'algues dans les couches profondes. Ce stade se caractérise par l'apparition de fermentation putride avec dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac. La qualité esthétique des cours d'eau s'altère. En plus de leur couleur verte, ils distillent des odeurs nauséabondes.

1.1.1.4.2. Risques sanitaires

Bien que les phosphates et les nitrates soient non toxiques, ils sont considérés comme des ions indésirables dans l'eau. Les transformations des nitrates en nitrites et en d'autres composés nitrosés cancérigènes (nitrosamines et nitrosamides) causent des effets problématiques sur la santé [19,50]. En effet, les nitrates ingérés se transforment dans la bouche et dans l'estomac sous la forme nitrite. Les nitrites oxydent les ions ferreux de l'hémoglobine en ions ferriques et le transforment alors en méthémoglobine. La méthémoglobine est incapable de céder l'oxygène du sang aux tissus. Au-delà d'un certain taux de méthémoglobine, différents symptômes apparaissent chez l'enfant : une cyanose qui se caractérise par une coloration bleutée de la peau, des troubles de conscience pouvant évoluer vers la mort par anoxie cellulaire.

Par ailleurs, les réactions des nitrites sur les amines secondaires ou tertiaires présentes dans les denrées alimentaires et dans divers médicaments permettent de former des composés N-nitrosés potentiellement cancérigènes. D'autres études ont permis de constater une faiblesse de la reproduction et du développement chez les animaux à la suite d'une exposition à de très fortes doses de nitrate [51].

Par ailleurs, il est important de noter aussi que par des effets indirects, l'enrichissement de l'eau en éléments nutritifs provoque un développement accéléré d'algues dont certaines comme les cyanobactéries sont toxiques pour l'homme et la faune marine. Les effets sur la santé sont multiples et permettent de distinguer plusieurs classes de cyanotoxines qui peuvent agir sur le foie (hépatotoxine), sur les cellules nerveuses (neurotoxine) et sur les cellules de la peau (dermatotoxine) [47]. Aussi, le développement excessif des algues microscopiques filamenteuses et des macrophytes constitue un problème sanitaire dans les zones tropicales en favorisant le développement des anophèles, moustiques femelles responsables de la malaria.

I.1.2. PROCEDES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES PHOSPHATES ET DES NITRATES

Vu les conséquences négatives des nitrates et des orthophosphates sur la santé et sur l'écosystème suite à leur prolifération dans l'environnement, des législations comportant des normes strictes ont été établies à travers le monde. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé un taux maximal de 50 mg.L⁻¹ de nitrates pour les eaux destinées à la consommation humaine. En revanche, aucune valeur indicative n'est recommandée pour les phosphates par ledit organisme. Cependant, les normes ivoiriennes de rejet des eaux usées industrielles ont fixé à 15 mg.L⁻¹, la valeur limite à rejeter dans la nature [15].

Pour atteindre les objectifs fixés par ces différents organismes, différentes méthodes de traitement existent et ont été utilisées. Cette section est consacrée à la description des principes généraux des méthodes couramment utilisées pour le traitement des phosphates et des nitrates à l'échelle industrielle ou laboratoire. Ce sont les traitements physico-chimiques, biologiques et électrochimiques.

I.1.2.1. Traitements des orthophosphates

Les traitements des orthophosphates mettent en œuvre des traitements physiques et chimiques. Ils consistent à transformer chimiquement les polluants dissous en espèces insolubles (précipitation) ou en d'autres espèces inoffensives. La décantation, la flottation et la filtration sont aussi des méthodes physiques de traitement qui sont utilisées en complément au traitement chimique. Les traitements physiques et chimiques consistent aussi à retenir le polluant sur des matrices solides (membrane échangeuse d'ions et adsorbants poreux ...). Ces méthodes ne feront pas l'objet de description dans ce chapitre.

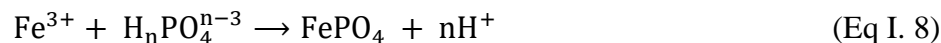
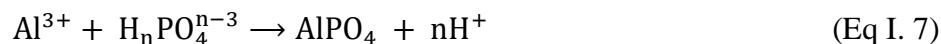
I.1.2.1.1. Précipitations chimiques des phosphates avec la chaux, le fer et l'aluminium

La précipitation chimique a lieu lorsque les orthophosphates sont mis en contact avec les cations métalliques (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) ou de calcium (Ca^{2+}) provenant des produits chimiques qui sont généralement des sels métalliques trivalents (à base d'aluminium ou de fer) ou de chaux. Les orthophosphates initialement solubles dans l'eau se transforment alors en un précipité insoluble qui est retiré de l'eau par filtration ou par décantation [39,52]. Dans la chaîne de traitement des eaux usées, elle s'applique au niveau du traitement tertiaire car à ce stade les eaux sont débarrassées des matières en suspension (MES) et de la matière organique ce qui permet d'optimiser l'usage des réactifs [47].

Trois mécanismes ont lieu simultanément et leurs actions combinées sont responsables de forts taux d'abattement du phosphore lors des traitements chimiques :

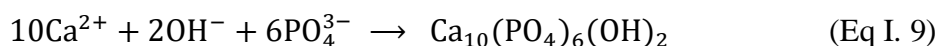
- Précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques ;
- adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités ;
- floculation et coprécipitation de la matière colloïdale finement dispersée.

Les différentes sortes de précipités formés dépendent de la nature du réactif utilisé. Lorsque les sels métalliques trivalents sont ajoutés dans l'eau à traiter, les cations libérés précipitent les différentes formes d'ions phosphates selon les équations simplifiées (Eq I. 7 et Eq I. 8) :



Le traitement est efficace pour des pH compris dans les intervalles 6-6,5 et 5-6, respectivement pour les ions aluminium et les ions ferriques [53]. En outre, les cations métalliques doivent être ajoutés en excès du fait des réactions parasites qui peuvent survenir, notamment la précipitation des cations métalliques avec les ions hydroxydes et les carbonates sous formes de précipités d'hydroxyde d'aluminium ou ferriques. Ces précipités contribuent à éliminer les phosphates libres par adsorption. Ainsi, un ratio molaire Al/P ou Fe/P élevé est nécessaire pour obtenir un meilleur rendement. Un rendement de 95% est atteint pour des ratios molaires Al/P égal à 2,3 et Fe/P égal à 1,5. Lorsque les sels métalliques à base de fer II sont utilisés, ils doivent être d'abord oxydés à l'état ferrique pour être plus efficaces.

L'addition de chaux dans une eau usée précipite les orthophosphates principalement sous forme d'hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ selon l'équation (Eq I. 9) :



La solubilité de l'HAP est faible lorsque le pH est élevé, par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH. La précipitation se produit généralement dans la plage de pH 8-11. Jenkins *et al.* [53] ont proposé un intervalle entre 7,5 – 8,5 ou un pH >10,5.

La précipitation chimique des phosphates est très efficace et fiable car le rendement d'élimination du phosphore est élevé et une mise en œuvre facile et aisée. Le problème est qu'elle nécessite plusieurs étapes et un contrôle rigoureux du pH. En outre, l'utilisation des produits chimiques, la neutralisation de l'effluent traité ainsi que la quantité élevée de boue produite rendent ce procédé coûteux.

1.1.2.1.2. Cristallisation du phosphore sous forme de struvite

La struvite, encore appelée Magnésium Ammonium Phosphate (MAP), est une substance cristalline blanche composée de trois espèces ioniques, magnésium, ammonium et phosphate dans des concentrations molaires égales ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [54]. La structure du cristal est orthorhombique (prismes droits à base rectangulaire) [54]. La chimie impliquée dans

la précipitation de struvite est très complexe, l'équation (Eq I. 10) représente la forme simplifiée :



où $n = 0, 1$ et 2 , fonction du pH de la solution, régle la distribution des différentes espèces de phosphates [55].

La struvite a d'excellentes qualités d'engrais dans des conditions spécifiques par rapport au engrais standard. Le procédé de précipitation de la struvite est une technologie prometteuse car elle permet non seulement d'éliminer simultanément les phosphates et l'ammonium des eaux usées en présence de magnésium [55], mais aussi de les revaloriser comme un engrais à libération lente riche en magnésium, ammonium et phosphates [56,57]. La survenue d'une précipitation de struvite dépend de la sursaturation de la solution [58], l'étape clé de la cristallisation. C'est un état métastable d'une solution qui contient une quantité de soluté supérieure à sa valeur à l'équilibre [59]. A ce moment, une perturbation provoque la cristallisation du soluté. Souvent, la sursaturation est exprimée par le coefficient β ou l'indice de saturation (IS), comme indiqué dans les formules suivantes (Eq I. 11 et Eq I. 12) [58].

$$\beta = \frac{\text{PAI}}{K_s} \quad (\text{Eq I. 11})$$

$$\text{IS} = \log \beta \quad (\text{Eq I. 12})$$

où K_s est le produit de solubilité de la struvite défini comme le produit des concentrations pour une solution saturée et PAI est le produit des activités des ions donné par l'équation (Eq I. 13) :

$$\text{PAI} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{Eq I. 13})$$

où $[i]$ et γ_i représentent respectivement la concentration molaire et le coefficient d'activité de l'espèce i . Leurs formules respectives sont données par les équations suivantes (Eq I. 14 et Eq I. 15) :

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right] - 0,3I \quad (\text{Eq I. 14})$$

$$I = 0,5 \sum [i] Z_i^2 \quad (\text{Eq I. 15})$$

où Z_i est la valence de l'espèce i et A est la constante de Debye-Huckel.

En clair, la formation de la struvite a lieu lorsque le produit des activités des éléments le constituant dépasse le produit de solubilité K_s ou lorsque l'indice de saturation (IS) est supérieur à 0 [60,61]. La struvite précipitera jusqu'à ce que les activités des ions Mg^{2+} , NH_4^+ et PO_4^{3-} soient réduites et que le produit de leurs activités soit égal au produit de solubilité.

L'augmentation de la saturation en solution peut être effectuée par l'augmentation de la concentration en réactif ou du pH [62]. La précipitation de struvite s'établit en deux étapes complexes: la nucléation et la croissance [63]. La nucléation a lieu lorsque les ions constitutifs se combinent pour former des embryons cristallins. Elle peut se produire spontanément dans une solution hautement purifiée ou très sursaturée, elle est dite homogène. Le processus peut être hétérogène induisant la formation de cristaux via des particules étrangères ou des impuretés qui servent de sites de fondation. Ce type de nucléation qui provoque la formation de cristaux de struvite dans une station d'épuration plutôt que la nucléation homogène qui nécessite des solutions très pures. La croissance cristalline est l'étape qui suit la nucléation, au cours de laquelle les cristaux se développent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Lorsque le système est continu, le développement des cristaux se poursuit indéfiniment [54]. Cette étape détermine la taille finale du cristal en tenant compte de la cinétique de cristallisation.

Généralement, la formation de cristaux de struvite est contrôlée par les paramètres tels que la concentration en ions Mg^{2+} , NH_4^+ et PO_4^{3-} , la thermodynamique de l'équilibre liquide-solide, le phénomène de transfert de matière entre les phases solide et liquide, les cinétiques de la réaction ainsi que les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température et la présence d'ions étrangers [64]. Le pH est généralement considéré comme un facteur clé pour contrôler la précipitation de la struvite car il influence la solubilité et la sursaturation de la solution [57]. En général, la solubilité de la struvite diminue avec l'augmentation du pH [64]. Le milieu alcalin est donc propice pour la formation de la struvite [59]. Cependant, un pH initial élevé peut provoquer la transformation des ions ammonium en ammoniac gazeux, réduisant ainsi la concentration en ammonium et affectant le rapport molaire Mg : N : P nécessaire pour former la struvite. La variation de pH affecte également la formation d'autres précipités tels que l'hydroxyapatite (HAP) dans la zone métastable à des pH compris entre 9 et 10,5 [65], le phosphate de magnésium à des pH supérieurs à 10 [66]. Pour des pH compris entre 8,0 à 10,5, la struvite présente une haute pureté. Cependant les valeurs optimales de pH dépend de la composition des eaux usées [57]. Le pH peut être modifié en ajoutant les bases telles que $Ca(OH)_2$, NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ et K_2CO_3 [57], par extraction du gaz CO_2 [54] ou de façon électrochimique par réduction de l'eau au voisinage d'une cathode [61].

La deuxième méthode pour déclencher la précipitation consiste à augmenter la concentration de l'un des ions constitutifs, généralement du magnésium, de sorte que la force motrice de la précipitation de struvite soit favorisée [54]. Bien que la température ait un faible impact sur la précipitation de la struvite que les autres facteurs tels que le pH et la sursaturation, il peut affecter la solubilité et la morphologie du cristal [64].

1.1.2.1.3. *Elimination biologique des phosphates*

La déphosphatation biologique fonctionne grâce à l'accumulation des phosphates contenus dans la phase liquide (effluent) par les microorganismes contenus dans la phase solide (boue activée). L'installation de boue activée comprend en général une zone anaérobie et une zone aérobie. La **Figure 2** présente un schéma simplifié du principe de déphosphatation biologique.

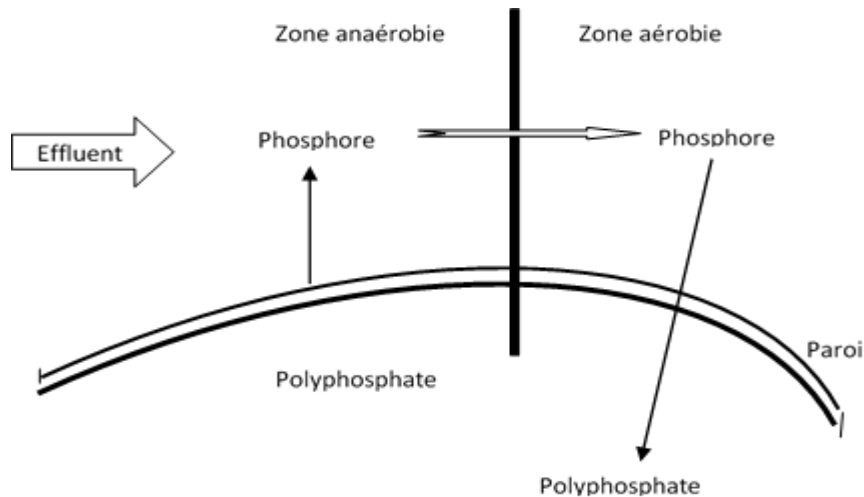


Figure 2 : Principe de la déphosphatation biologique [47]

En effet, dans des conditions anaérobies, les bactéries dégradent leurs réserves de polyphosphates intracellulaires et relarguent des orthophosphates dans la solution. Dès qu'elles sont placées ensuite en phases aérobies, c'est le processus contraire qui se produit. Elles absorbent les phosphates de la solution au-delà des besoins métaboliques [67]. L'élimination biologique des phosphates est liée à une réabsorption plus importante que le relargage. Ainsi en plaçant alternativement l'eau à traiter dans des conditions anaérobies et aérobies, les microorganismes accumulent progressivement du phosphore jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec. Le traitement biologique présente un grand avantage car il ne nécessite pas de demande en réactifs chimiques et les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de traitement faible [48]. Par contre, il exige une mise en œuvre complexe liée à une mise en place d'un bassin d'anaérobiose,

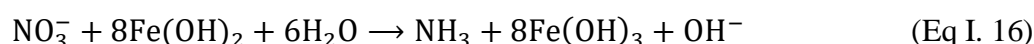
une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore et ne permet pas un fort taux d'abattement du phosphore. Des solutions complémentaires sont envisageables pour précipiter le phosphore restant par l'ajout de sels de fer, d'aluminium ou de calcium pour atteindre les normes de rejet requises.

I.1.2.2. Traitements des nitrates

I.1.2.2.1. Traitement chimique des nitrates

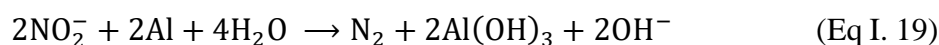
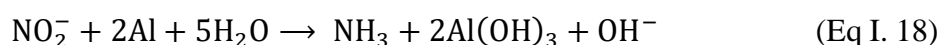
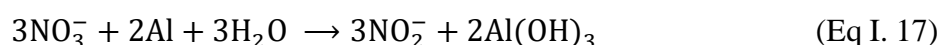
Le nitrate est un corps stable et très soluble dans l'eau avec un faible potentiel de coprécipitation et d'adsorption [68]. Ces propriétés rendent difficile son élimination de l'eau en utilisant les sels métalliques comme dans le cas du phosphore. D'autres procédés chimiques tels que la réduction par les ions ferreux ou la poudre d'aluminium peuvent être utilisés pour les éliminer.

Avec les ions ferreux, la réduction est induite en milieu basique selon l'équation (Eq I. 16) [69].



Avec cette méthode, le rendement d'élimination est faible et se situe entre 30 et 40% [53]. En outre, elle génère une grande quantité de boue de fer ainsi que de l'ammoniac qui a besoin d'être éliminé par stripage à l'air augmentant ainsi le coût du traitement [70].

La dénitrification chimique avec la poudre d'aluminium est plus efficace par rapport aux ions ferreux. Des abattements de nitrates, variant de 60 à 95%, ont été atteints [71]. La dénitrification a été expliquée sur la base de ce qui suit (Eq I. 17 à Eq I. 19) [68] :



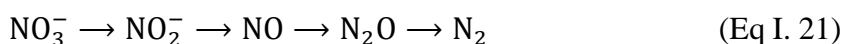
L'aluminium réagit avec l'eau selon l'équation suivante (Eq I. 20) :



Les travaux de Xu *et al.* [72] ont montré que les alliages de fer et d'aluminium sont plus efficaces que les métaux pris à l'état pur. En outre, la réduction chimique des nitrates a été obtenue avec des vitesses supérieures et avec une bonne sélectivité en azote gazeux.

1.1.2.2.2. Elimination biologique des nitrates

La dénitrification biologique implique la mise en contact de bactéries spécifiques avec de l'eau contenant des nitrates [68]. En l'absence d'oxygène, ces bactéries utilisent le nitrate comme accepteur d'électrons terminal dans leur processus respiratoire et le transforment en azote gazeux inoffensif pour l'environnement [73]. Le transfert d'électrons du donneur à l'accepteur permet aux bactéries de gagner de l'énergie, laquelle est utilisée pour la synthèse d'une nouvelle masse cellulaire et le maintien de la masse cellulaire existante [73]. Des substrats organiques ou inorganiques jouent le rôle de sources de carbone et d'énergie appropriée. Pendant le processus, un certain nombre de produits azotés intermédiaires se forment et peuvent être résumés comme suit (Eq I. 21) [70,73] :



Deux types de processus biologiques d'élimination existent et dépendent principalement de la nature du donneur d'électrons et de la source d'énergie : le processus hétérotrophe et le processus autotrophe.

- **La dénitrification hétérotrophe**

Elle est la plus utilisée en raison de son efficacité élevée et de la simplicité des réacteurs nécessaires [73,74]. Dans ce cas, les substrats sont organiques et fournissent à la fois l'énergie et le carbone nécessaires au métabolisme et aux synthèses cellulaires [43]. Les plus utilisés sont l'éthanol et le méthanol car ils ne présentent aucune toxicité [43,74].

- **La dénitrification autotrophe**

L'élimination autotrophe des nitrates nécessite comme source de carbone des composés inorganiques tels que le bicarbonate et le dioxyde de carbone tandis que l'énergie nécessaire aux microorganismes dénitrifiants provient des réactions d'oxydation d'éléments inorganiques tels que l'hydrogène ou divers composés soufrés (H_2S , S, S_2O_3) [74]. Les bactéries impliquées ont un faible taux de croissance. Aussi, de faibles taux d'élimination sont obtenus avec des temps de contact élevés rendant donc cette technique plus difficilement applicable à l'échelle industrielle [74].

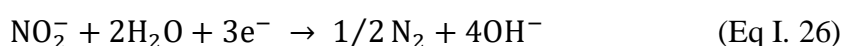
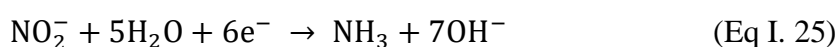
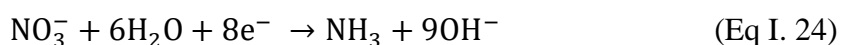
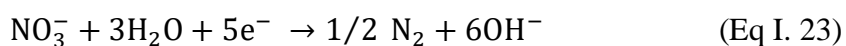
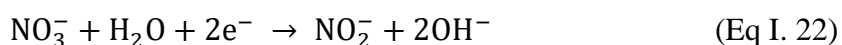
Les processus biologiques de dénitrification peuvent être de type à film fixe (croissance attachée) et à croissance suspendue [74]. Les procédés à film fixe comprennent des réacteurs à lit fluidisé, des réacteurs à lit fixe et des biofiltres. Dans ce cas, la biomasse épuratrice est fixée sur des supports inertes (le sable, l'antracite, le charbon actif, le carbonate de calcium ou le soufre). L'eau à traiter coule au contact de ces supports et les microorganismes fixent donc les

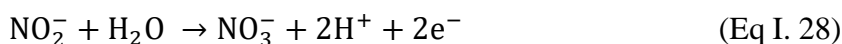
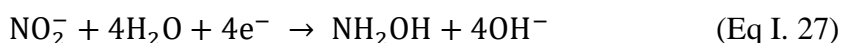
polluants azotés et les dégradent. Avec le procédé à culture libre ou à croissance suspendue, la biomasse est en suspension dans l'eau à traiter. Les microorganismes fixent la pollution et se développent sous formes de flocs biologiques que l'on peut séparer de l'eau traitée par décantation.

La méthode biologique de dénitrification est intéressante car elle est efficace et transforme les nitrates en un produit inoffensif (le diazote). Malheureusement, elle est limitée aux eaux présentant de faibles rapports C/N ou contenant des polluants toxiques aux microorganismes [50]. En outre, cette méthode nécessite généralement un post traitement de l'eau dénitrifiée afin d'éliminer les bactéries et le carbone organique résiduel [73]. Ce processus prend généralement beaucoup de temps, se limite à des plages de température, est très coûteux et nécessite un entretien important [68].

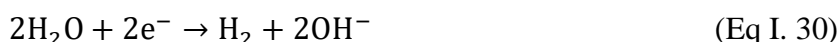
1.1.2.2.3. Electroréduction (ER) des nitrates

La technique d'ER est beaucoup utilisée ces dernières décennies pour éliminer les nitrates des eaux usées en raison de sa haute efficacité et des conditions simples de mise en œuvre [21]. De plus, cette méthode ne génère pas de boue, nécessite un équipement moins encombrant et un coût en capital relativement faible [75]. Le principe est basé sur la réduction électrochimique des nitrates en azote gazeux en appliquant une tension donnée à des électrodes métalliques ou non [21]. Le nitrite est un produit intermédiaire qui, dès sa formation, réagit avec l'eau pour former l'azote gazeux, l'ammoniac et l'hydroxylamine NH_2OH [76]. La formation du diazote gazeux est la plus souhaitée car il est inoffensif pour l'homme et pour l'environnement. Cependant, c'est l'ammoniac qui se forme de façon prépondérante [76]. En outre, les nitrites et l'ammoniac peuvent s'oxyder à l'anode pour donner les nitrates et l'azote gazeux [77]. Les principales réactions électrochimiques se déroulant à la surface des électrodes sont les suivantes (Eq I. 22 à Eq I. 29) [76,77] :



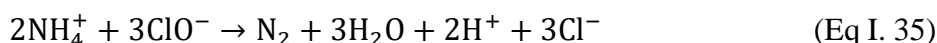
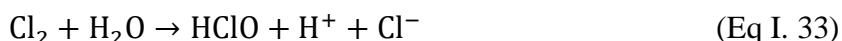


Le dihydrogène et le dioxygène se dégagent lorsque l'eau subit l'électrolyse (Eq I. 30 et Eq I. 31) :



La nature du matériau de la cathode joue un rôle très important dans la réduction électrochimique des nitrates ainsi que certaines conditions opératoires telles que le potentiel appliqué, le pH de la solution aqueuse et d'autres anions [21]. Ces paramètres influencent le rendement de formation de l'azote gazeux. Différents matériaux de cathode ont été utilisés ces dernières années dans le but d'améliorer leur sélectivité, leur stabilité et leur durée de vie. Des électrodes monométalliques telles que le cuivre [78], le fer [79], le platine [80,81], l'étain [82] ainsi que des alliages tels que Cu-Ni [83] et l'acier inoxydable [84] ont été utilisées. Des électrodes non métalliques telles que le graphite ont été aussi utilisées [85].

Les ions chlorures peuvent avoir aussi des effets positifs sur la réduction électrochimique des nitrates car ils peuvent augmenter la sélectivité dans la formation de l'azote gazeux [21]. En effet, les ions chlorures peuvent entraîner la formation d'ions d'hypochlorite pendant l'électrolyse, lesquels peuvent oxyder l'ammonium en azote gazeux ou les nitrites en nitrates comme l'indiquent les équations (Eq I. 32 à Eq I. 36) :



Conclusion partielle

Il ressort de cette section que le phosphore et l'azote se présentent sous plusieurs formes dans les effluents liquides. Les formes prépondérantes et stables sont les orthophosphates et les nitrates. Leurs présences dans l'eau représentent un réel danger environnemental et sanitaire s'ils ne sont pas éliminés avant d'être rejetés dans le milieu récepteur. Ils sont responsables des problèmes d'eutrophisation des eaux de surface et, par conséquent, la détérioration de la qualité de l'eau. Vu l'enjeu sanitaire et environnemental, des techniques physico-chimiques et biologiques ont été utilisées pour éliminer ces polluants des effluents avant leur rejet. Cependant, elles ont montré des limites telles que la mise en œuvre souvent complexe pour certaines méthodes, le coût du traitement lié à l'utilisation des produits chimiques et à la quantité importante de boue à disposer, sans oublier la production de produits secondaires indésirables. L'électrocoagulation est une méthode alternative car elle combine les avantages de la coagulation floculation traditionnelle et de l'électrochimie. Avec les phosphates et les nitrates, en lieu et place des sels métalliques ou d'électrodes coûteuses et difficilement accessibles (Ti, Pd, Pd/Sn, Ti/IrO₂-Pt...), l'EC peut être utilisée. C'est ce qui fera l'objet de cette thèse. La prochaine section présentera le principe général de l'EC, les facteurs qui influencent le procédé ainsi les résultats des travaux déjà exécutés portant sur l'élimination des phosphates et des nitrates par ledit procédé.

I.2. GENERALITES SUR LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION (EC)

I.2.1. COAGULATION - FLOCCULATION CHIMIQUE (CFC)

Les polluants dans les eaux et les eaux usées sont typiquement des particules colloïdales. Elles (particules) sont des particules organiques ou minérales très fines en suspension dans l'eau, notamment responsables de la couleur et de la turbidité de l'eau dans les effluents liquides [86]. Ces particules, très stables dans l'eau, sont de petites tailles entre 1 nanomètre à 2 micromètres [22], ce qui fait qu'elles ne décantent pas naturellement ou ne peuvent être éliminées par filtration. Pour les éliminer, elles doivent être rassemblées en grand nombre en agrégats en ajoutant dans l'eau usée un coagulant.

Comme son nom l'indique, deux étapes successives sont à l'origine du procédé de CFC : la coagulation et la floculation. Pour saisir le concept de coagulation, une brève compréhension de la chimie colloïdale est essentielle car les polluants des eaux usées sont généralement des colloïdes [87] et leur élimination des eaux passe par des phénomènes d'adsorption facilement expliqués par la théorie de la double couche.

- **Théorie de la double couche**

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont chargés négativement (imperfections du réseau cristallin, ionisation des groupements chimiques périphériques...). En solution, la petite taille des colloïdes et leur stabilité font qu'ils ne décantent pas naturellement. La stabilité des colloïdes est régie par l'équilibre de deux forces opposées : les forces répulsives à la surface colloïdale et les forces d'attraction de Van der Waal [87]. Les forces de répulsion de nature électrostatique assurent la stabilité de la suspension colloïdale tandis que les forces attractives de Van der Waals, résultant de dipôles induits ou permanents parmi les molécules dispersées, ont tendance à déstabiliser les particules colloïdales [22]. La charge négative des colloïdes est caractérisée par le potentiel zêta (p_z). Il donne une indication de l'étendue de la répulsion entre les particules colloïdales portant la même charge [22]. Plus cette valeur est élevée, plus la répulsion entre les particules est importante et plus le système colloïdal est stable [22].

Deux couches se forment autour de chaque colloïde. D'abord, les ions positifs présents dans l'eau brute sont attirés et viennent former une couche liée ou couche de STERN autour du colloïde. Les ions positifs, constituant la couche liée, attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs qui se répartissent inégalement autour du colloïde pour former la couche diffuse ou de Gouy-Chapman (**Figure 3**).

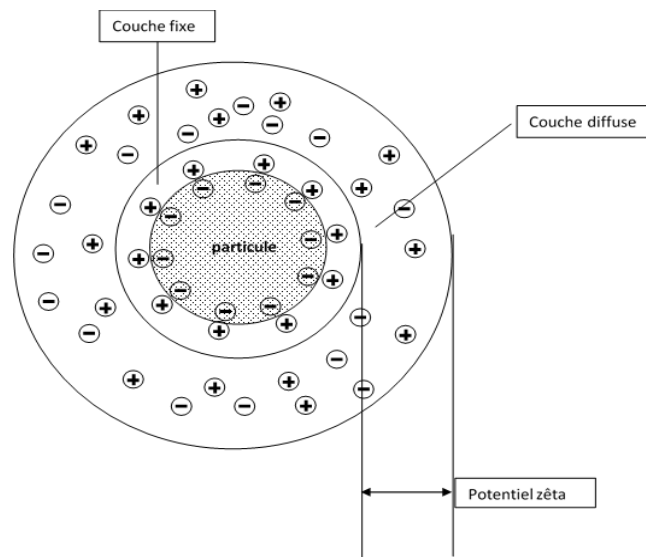


Figure 3 : Structure et composition de la double couche sur une particule colloïdale [22]

La couche de STERN possède une épaisseur de quelques angströms, recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble. Quant à la couche de Gouy-Chapman, elle a une épaisseur de 10 Angströms à une fraction de micromètres et la neutralité est obtenue à une plus grande distance. L'épaisseur de la double couche électrique

affecte l'étendue de la répulsion entre les particules. La tendance des particules à rester dispersées ou à se rapprocher provient de la résultante de deux forces opposées qui s'exercent sur elles.

- **Coagulation**

La coagulation correspond à la déstabilisation des particules colloïdales par la neutralisation de leurs charges négatives de surface en ajoutant des cations métalliques ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou Al^{3+}) dans l'eau brute. En effet, les cations métalliques s'hydrolysent pour former différentes sortes d'espèces coagulantes, lesquelles pénètrent la double couche des colloïdes en la comprimant et neutralisent leurs charges négatives surfaciques. La diminution des charges négatives des colloïdes induit la réduction de l'épaisseur de la double couche ainsi que les forces de répulsion entre les colloïdes, favorisant ainsi leur rassemblement en particules plus grandes (flocs) sous le seul effet de la force d'attraction de Van der Waals. Le potentiel Zêta (p_z) mesuré à la surface de cisaillement sera également réduit et la déstabilisation optimale se produit lorsque le p_z est nul [22].

- **Floculation**

La floculation, quant à elle, est l'agglomération des particules préalablement déchargées en flocons puis en flocs plus volumineux décantables. L'efficacité du traitement augmente avec la valence du cation et la demande en réactif (C). Elle se traduit par la théorie de Schulze-Hardy (Eq I. 37) :

$$C = K \cdot z^{-6} \quad (\text{Eq I. 37})$$

où K est une constante et z est la valence du contre ion utilisé.

Ainsi un ion trivalent est environ dix fois plus efficace qu'un ion divalent. C'est pourquoi ils sont largement utilisés pendant les traitements de coagulation-floculation.

Par ailleurs, le traitement peut être plus efficace en utilisant en complément des coagulants minéraux, certains adjuvants de floculation : polymères cationiques, polymères minéraux (silice activée) ou naturels (amidon, alginate) ou des polymères de synthèse. Par leurs charges positives, ces polymères neutralisent directement les colloïdes négatifs et les adsorbent à leurs surfaces permettant une action de pontage (**Figure 4**).

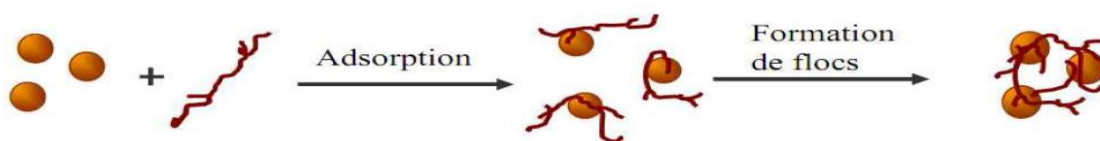


Figure 4 : Adsorption et pontage à l'aide de polymère

Dans ce cas, les flocons obtenus sont plus volumineux et résistants aux contraintes de cisaillement. L'un des groupes fonctionnels du polymère peut s'adsorber à la surface de la particule alors que le reste de la chaîne est momentanément libre. L'autre groupe fonctionnel peut à son tour s'adsorber sur une ou plusieurs autres particules.

I.2.2. DEFINITION ET PRINCIPE DE L'ELECTROCOAGULATION (EC)

L'EC est le processus de déstabilisation des contaminants en suspension, émulsionnés ou dissous dans un milieu aqueux en introduisant un courant électrique dans le milieu [88,89]. Le procédé est possible grâce à un réacteur constitué d'une cellule électrolytique et des électrodes sacrificielles généralement faites en fer ou en aluminium [90]. L'anode et la cathode peuvent être réalisées en matériaux identiques ou différents. Le principe de base est la libération *in situ* des substances coagulantes dans l'effluent grâce au courant électrique. En effet, lorsque le courant électrique traverse les électrodes plongées dans l'effluent, des cations métalliques (Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+}) et des ions hydroxydes (OH^-) sont produits simultanément, respectivement, par oxydation de l'anode et par réduction de l'eau à la cathode [91] (**Figure 5**).

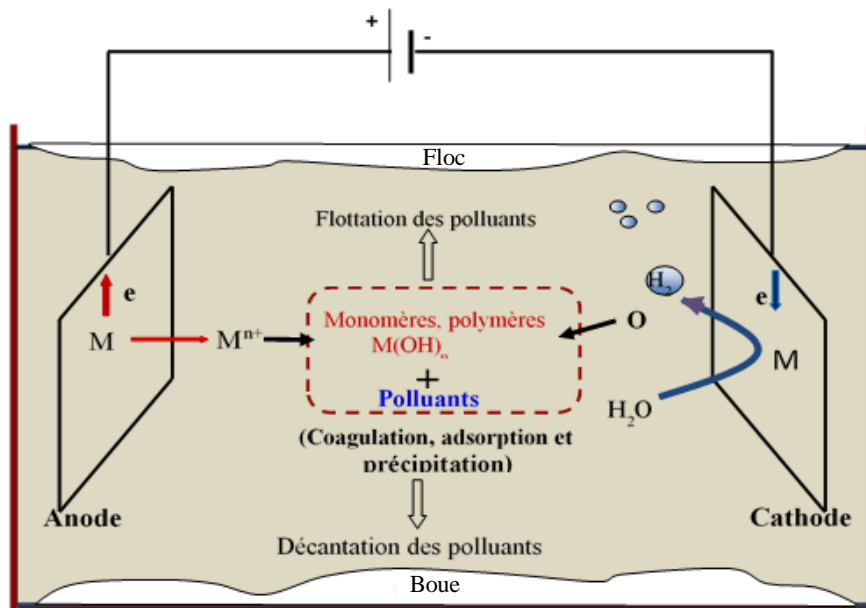


Figure 5 : Principe du procédé d'électrocoagulation

Les cations métalliques et les ions hydroxydes subissent d'autres réactions spontanées d'hydrolyse pour former différentes espèces coagulantes monomériques et polymériques, lesquelles entraînent la déstabilisation et la floculation des polluants. En plus des ions hydroxydes, la réduction de l'eau produit aussi du dihydrogène gazeux qui entraîne les polluants à la surface de l'eau par flottation. C'est donc une technologie qui combine les avantages de la coagulation-floculation, de l'adsorption, de la flottation et de l'électrochimie, c'est pourquoi

elle est très efficace pour le traitement de différents types de polluants (organiques ou inorganiques) [25].

I.2.3. THEORIE DE L'ELECTROCOAGULATION

Pendant le procédé d'EC, le coagulant est généré *in situ* par oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée [30,92]. C'est une technique complexe de traitement des eaux dont les différents mécanismes peuvent être séquentiels ou parallèles [30]. Le procédé présente trois étapes principales dans le processus d'élimination des polluants [93–95] :

La formation des coagulants : des cations métalliques sont introduits dans l'effluent par oxydation électrochimique d'anodes sacrificielles. Une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions telles que la réduction de l'eau, ils forment les coagulants sous formes de complexes d'hydroxydes métalliques.

La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et cassure des émulsions : cette étape se traduit par la compression de la double couche électronique de chaque espèce polluante au contact avec les agents coagulants. Cela aboutit à la neutralisation de leurs charges négatives réduisant considérablement les forces de répulsion électrostatiques à tel point que les forces d'attraction de Van der Waals prévalent causant ainsi la coagulation.

L'agrégation des phases déstabilisées et formation des floes : Les particules colloïdales se rencontrent sous l'effet de la force de Van Der Waals entraînant la formation d'agrégats qui peuvent être facilement retirés du milieu réactionnel (eau traitée).

Les cations métalliques produits comme coagulants neutralisent la charge électrique négative des colloïdes créant ainsi leur déstabilisation : c'est le phénomène de coagulation. L'action simultanée du champ électrique créé entre les électrodes et des différents composés coagulants permettent de créer des conditions d'une bonne coagulation/floculation. En effet, le champ électrique permet de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre et formant des floes de particules pouvant être éliminés par décantation et flottation. La flottation est due à l'électrolyse de l'eau entraînant la formation de petites bulles de dioxygène (en quantité très faible) à l'anode et du dihydrogène à la cathode. Ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant-polluant) et favorisent leur flottation.

I.2.4. REACTIONS CHIMIQUES MISES EN JEU DANS LE PROCESSUS D'EC

Les électrodes utilisées en électrocoagulation sont faites en aluminium et en fer car ces métaux sont moins chers et facilement accessibles. En plus, ils donnent des cations métalliques

trivalents, formes efficaces pour la CFC. Lorsque le réacteur contenant l'effluent à traiter est traversé par un courant électrique, des réactions d'oxydoréduction se déroulent au voisinage des électrodes produisant des cations métalliques qui sont ensuite hydrolysés au sein de la solution.

I.2.4.1. Réactions électrochimiques aux électrodes

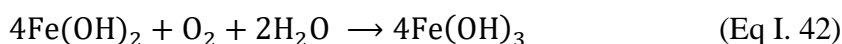
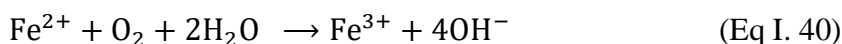
Les principales réactions électrochimiques électrolytiques qui ont lieu dans le processus d'EC sont illustrées par les équations (Eq I. 38 à Eq I. 44).

A l'anode :

Les électrodes en fer ou en aluminium s'oxydent et passent de l'état solide à l'état ionique dans la solution (Eq I. 38 et Eq I. 39) [34,96,97] :



Avec les électrodes en fer, les réactions chimiques mises en jeu sont plus complexes qu'avec les électrodes en aluminium dans la mesure où l'oxydation de l'anode peut conduire soit à des cations ferreux ou ferriques [30]. Les ions ferreux sont instables, leur oxydation en ions Fe^{3+} dépend fortement du pH et de la concentration en oxygène dissous [98,99]. Dans les milieux acides, les cations Fe^{2+} s'oxydent très lentement au contact de l'oxygène dissous, tandis que dans les milieux neutres ou alcalins, Fe^{2+} est immédiatement transformé en hydroxyde ferreux qui est rapidement oxydé par l'oxygène dissous en hydroxyde ferrique. Ces différentes transformations du fer sont illustrées par les équations suivantes (Eq I. 40 à Eq I. 42) [30] :



Lors du processus d'oxydation, il peut aussi y avoir une réaction secondaire au voisinage de l'anode. La dissociation des molécules d'eau à l'anode génère une concentration élevée de protons selon l'équation suivante (Eq I. 43) :



A la cathode:

Au voisinage de la cathode, les molécules d'eau sont réduites produisant des ions hydroxyde et du dihydrogène gazeux selon l'équation (Eq I. 44) [96,100] :



La formation du dihydrogène permet la flottation des particules floculées, ce qui augmente le rendement de l'EC [101]. En plus des principales réactions présentées ci-dessus, une variété d'effets mineurs, tels que la réduction directe des ions métalliques sur les cathodes, peuvent également avoir lieu dans la cellule d'électrocoagulation [94].

I.2.4.2. Hydrolyse des cations métalliques dissous

En solution, les cations métalliques dissous, résultant de l'oxydation électrochimique de l'anode (Eq I. 38 et Eq I. 39), peuvent subir différentes réactions d'hydrolyse, produisant différents monomères ou polymères d'hydroxydes métalliques. Avec les électrodes en aluminium, des hydroxydes métalliques monomériques ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) et polymériques ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ et $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$) se forment puis se transforment finalement en espèces amorphes très peu solubles $\text{Al}(\text{OH})_3$ [94,97,102,103]. Dans le cas du fer, on a les espèces coagulantes comme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [94,97].

Ces différents complexes jouent le rôle de coagulants comme dans le cas de la coagulation-floculation traditionnelle. Ils s'adsorbent sur les particules colloïdales et annulent leurs charges électriques. Cela conduit à déstabiliser ces particules colloïdales qui formeront des floes pouvant être éliminés de l'eau par décantation, flottation ou filtration. Aussi, les complexes amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ont de larges surfaces spécifiques, ils peuvent donc éliminer les polluants par adsorption rapide sur leurs surfaces ou par piégeage [99]. La prédominance des espèces ioniques ou neutres est fonction des conditions opératoires telles que la température, le pH du milieu et la présence d'autres espèces chimiques [36]. En tenant compte des espèces monomériques, cette prédominance est mise en évidence grâce au diagramme de solubilité qui montre l'évolution de la fraction molaire de chacun des monomères formés en fonction du pH du milieu (**Figure 6**).

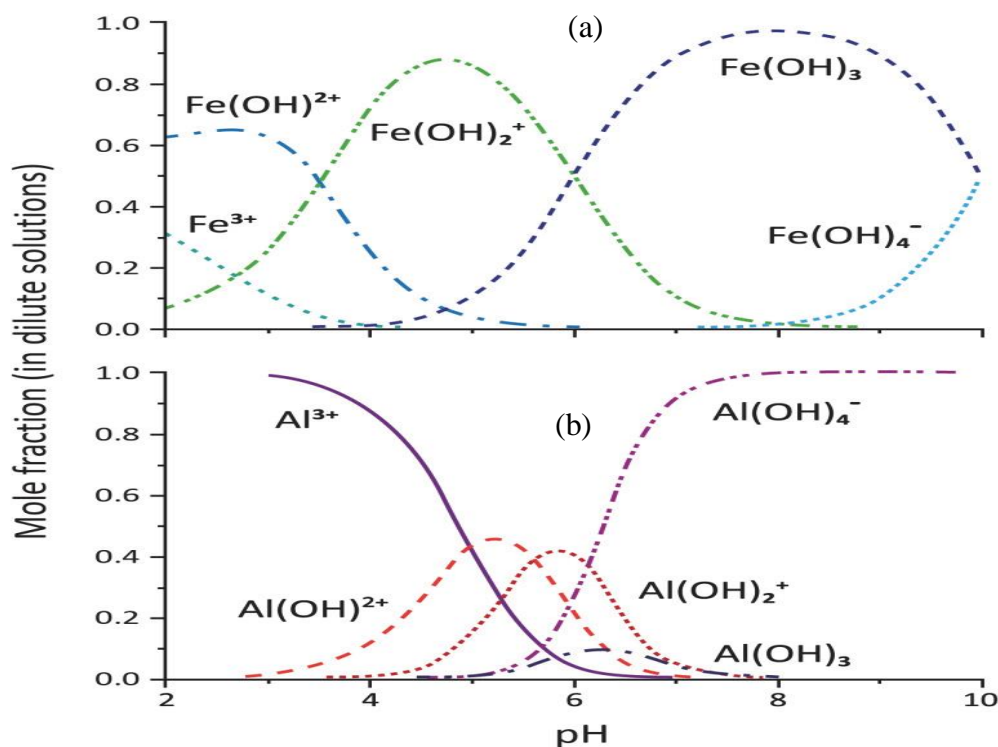


Figure 6 : Diagramme de spéciation des produits d'hydrolyse mononucléaires pour les ions (a) Fe^{3+} et (b) Al^{3+} à concentration de $1 \mu\text{M}$ [104]

Ces diagrammes permettent de comprendre la spéciation des cations Al^{3+} et Fe^{3+} dans la solution aqueuse ainsi que leurs produits d'hydrolyse. Celle-ci dépend de la concentration totale en métal et du pH de la solution. Les ions Al^{3+} sont prédominants à des pH acides inférieurs à 4 tandis que les ions Fe^{3+} à des pH acides inférieurs à 1,5. Lorsque le pH augmente, les cations métalliques s'hydrolysent progressivement jusqu'à former de petites quantités d'hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de faible solubilité à certaines valeurs de pH. Pour l'aluminium, le pH se situe entre 5 et 8 tandis qu'avec le fer, le pH se situe entre 4 et 8. La formation des hydroxydes amorphes passe par la formation d'autres hydroxydes cationiques $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ dont les pics de formation se situent aux valeurs de pH 3 et 5 pour le fer et aux pH 5 et 6 pour l'aluminium. Cependant, dans la gamme de pH supérieurs à 7, l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est le principal produit d'hydrolyse, représentant près de 100% du total Al^{3+} . Quant au fer, au-delà de pH 10, on assiste à une transformation des hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ avec un taux de presque 100%.

I.2.4.3. Paramètres expérimentaux affectant le processus d'EC

Plusieurs paramètres affectent l'efficacité du procédé d'EC. Ils sont liés aux conditions de fonctionnement (l'intensité de courant, le temps de traitement, la nature de l'électrode, le

mode de connexion des électrodes et la distance entre les électrodes) et des propriétés des eaux usées (le pH, la concentration initiale du polluant et la conductivité).

1.2.4.3.1. Intensité de courant et le temps de traitement

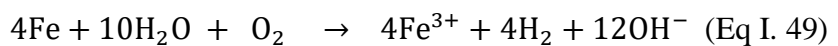
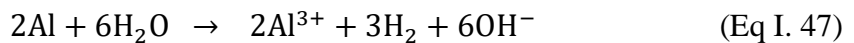
L'intensité de courant et le temps de traitement déterminent la quantité de coagulants libéré par l'anode dans le milieu aqueux ainsi que le dégagement d'hydrogène gazeux (H_2) à la cathode [22,105]. La relation qui détermine la quantité de coagulants est dérivée de la loi de Faraday. Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'EC sont l'oxydation du métal et la réduction de l'eau, il est possible de déterminer la masse de métal dissoute ou des ions métalliques produits pendant une durée t d'électrolyse à travers l'équation (Eq I. 45) [106] :

$$m = \frac{ItM}{nF} \quad (\text{Eq I. 45})$$

où m est la masse du métal dissous (g), I est l'intensité du courant imposé (A), t est la durée d'électrolyse (s), M est la masse molaire de l'élément considéré (g/mol), F est la constante de Faraday (96500 C/mol) et n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée. Cependant, les masses dissoutes expérimentalement sont toujours supérieures à celles prévues théoriquement par la loi de Faraday [107–109]. C'est pourquoi un facteur de correction, appelé rendement faradique (φ), sert à corriger l'écart entre ces deux valeurs (Eq I. 46) [30].

$$m = \varphi \frac{ItM}{nF} \quad (\text{Eq I. 46})$$

Des explications ont été données par Canizares *et al.* [110]. Ils suggèrent que cette différence est due à la dissolution chimique de l'électrode à pH alcalin pour l'aluminium et à pH acide pour les électrodes en fer. La formation des ions hydroxydes à la cathode augmente le pH local, provoquant la dissolution chimique de la cathode selon l'équation (Eq I. 47 à Eq I. 49).



La vitesse de dissolution de l'anode augmente avec la densité de courant, ce qui conduit à une augmentation de la quantité de floccs d'hydroxydes métalliques. Cela entraîne une augmentation de l'efficacité d'élimination des polluants par adsorption.

Lors de l'électrolyse, la tension appliquée (U) à la cellule pour obtenir la densité de courant souhaitée est la somme de plusieurs termes et est donnée par l'équation suivante (Eq I. 50) [94,98] :

$$U = E_{Eq} + \Sigma\eta + IR \quad (\text{Eq I. 50})$$

où E_{Eq} est le potentiel d'équilibre (V), $\Sigma\eta$ est la somme des surtensions anodiques et cathodiques (V) et IR est la chute ohmique (V). Le potentiel d'équilibre (E_{Eq}) correspond à la différence des potentiels d'abandon à courant nul entre l'anode et la cathode. La somme des surtensions $\Sigma\eta$ exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Elle caractérise les différentes étapes de la réaction électrochimique. La chute ohmique IR , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. Dans le cas des électrodes planes, elle s'exprime selon l'équation suivante (Eq I. 51) [106] :

$$IR = \frac{Id}{Ak} \quad (\text{Eq I. 51})$$

où d est la distance entre les électrodes (cm), A est la surface active de l'électrode (cm^2) et k est la conductivité de la solution (S.cm^{-1}). Pour une intensité de courant donnée, la chute ohmique peut être facilement minimisée soit en réduisant la distance entre les électrodes, soit en augmentant la conductivité de la solution ou la surface active des électrodes. L'augmentation de la conductivité est possible en ajoutant un électrolyte support dans l'effluent à traiter.

Le courant est un paramètre qui influence positivement le processus d'EC. Cependant, des valeurs de courant très élevées peuvent provoquer des réactions secondaires ou un surdosage qui peut inverser la charge des colloïdes et les disperser à nouveau dans l'eau [101]. Un fort courant électrique entraîne aussi une consommation élevée d'énergie. Cette consommation d'énergie électrique E (KWh/m^3) peut être déduite en fonction du temps de fonctionnement t et de l'intensité de courant en utilisant l'équation suivante (Eq I. 52) [100] :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad (\text{Eq I. 52})$$

Où U est la tension appliquée en (V), I est l'intensité de courant (A), t est le temps d'électrocoagulation (h) et V est le volume de l'eau usée traitée (L).

1.2.4.3.2. pH de la solution

Le pH est un paramètre clé dans le processus d'élimination des polluants par EC, car il affecte la prédominance des différentes espèces coagulantes en équilibre dans l'eau [111]. De même, le pH de l'effluent influence la charge de surface des hydroxydes métalliques. En conséquence, l'adsorption et la coagulation des polluants dépendent de ce paramètre. Par exemple, dans des conditions fortement alcalines les espèces majoritaires dans la solution sont sous les formes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ [111]. Ces espèces ont une faible activité coagulante réduisant l'efficacité du procédé.

C'est le pH final de l'effluent qui affecte en fait les performances globales du traitement [98], cependant cette valeur de pH est fonction du pH initial et du type d'électrode [31]. Compte tenu du changement continu du pH de l'eau pendant le processus, il est généralement fait référence au pH de la solution initiale comme paramètre [22]. Il est important de noter que le pH de la solution peut modifier la structure chimique des polluants comme la protonation ou la déprotonation de leurs groupes fonctionnels, en fonction de leur pK_a [111]. Cela affecte directement les charges nettes des polluants modifiant ainsi la double couche et par conséquent affecte la formation d'agrégats. En raison des différents caractères physico-chimiques des polluants et des coagulants selon le pH de l'eau, ce paramètre doit être optimisé en tenant compte de la nature du polluant ciblé.

En ce qui concerne l'évolution du pH de l'eau traitée, il augmente lorsque la valeur initiale du pH est inférieure à 4 (acide) alors qu'il tend à diminuer lorsque la valeur initiale du pH est supérieure à 8 (base) [105]. Lorsque la valeur initiale du pH est dans la plage neutre (entre 6 et 8), le pH de l'effluent ne change que légèrement [105]. L'augmentation du pH en milieu acide est due à la production d'ions OH^- à la cathode [101]. Dans des conditions alcalines, la formation des complexes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ est à la base d'une baisse du pH car des cations H^+ sont libérés au voisinage de l'anode [105]. Elle peut être aussi due aux réactions secondaires telles que l'oxydation de l'eau (Eq I.43).

1.2.4.3.3. Matériaux des électrodes

Le type de matériau constituant les électrodes influence visiblement la performance du procédé d'électrocoagulation et le coût du traitement [112]. Il détermine la nature du cation introduit dans l'effluent. Les plus communes des électrodes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité, de leur efficacité [31] et aussi de la forme trivalente des métaux [37]. En effet, les coagulants ioniques métalliques à valence de

charge plus élevée sont préférés car leur compression de la double couche électronique est supérieure, ce qui améliore la coagulation des polluants [111]. L'anode, constituée de métal fer ou aluminium, se dissout facilement lorsqu'elle est traversée par du courant en libérant les cations trivalents Fe^{3+} et Al^{3+} . Quant à la cathode, elle peut être constituée de fer, d'aluminium ou d'un autre type de métal.

Les électrodes utilisées peuvent être sous des formes variées selon la vitesse d'écoulement de l'effluent et la forme géométrique du réacteur. Elles se présentent sous forme de plaques planes parallèles, cylindriques, sphériques en lit fixe ou sous forme de système rotatif [93]. La simplicité de manipulation, de nettoyage et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences plus aisées.

1.2.4.3.4. Modes de connexion

Une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées du fait que la vitesse de dissolution du métal peut être élevée. Il est nécessaire d'utiliser des électrodes présentant des grandes surfaces, ce qui a pour avantage de prolonger la durée de vie des électrodes [22]. C'est pourquoi l'utilisation de plusieurs électrodes est nécessaire. Celles-ci doivent être disposées en utilisant des configurations d'électrodes monopolaire ou dipolaires en série ou en parallèle [30,107] comme illustré par la **Figure 7**.

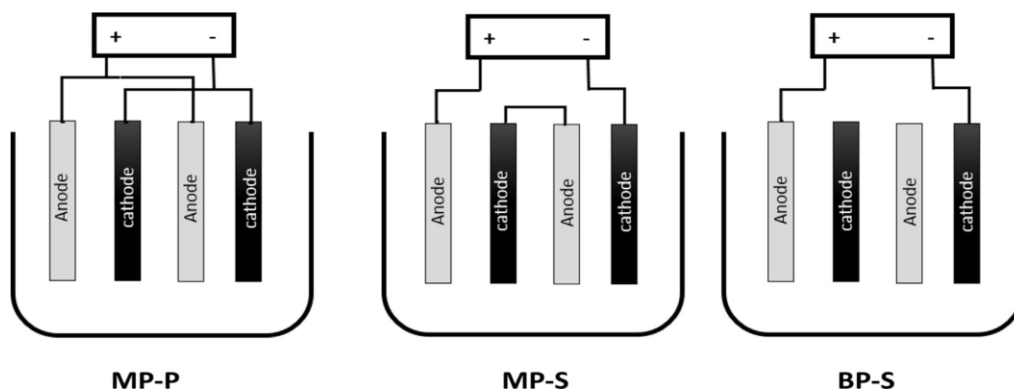


Figure 7 : Différents types de connexion [22]

En configuration monopolaire parallèle (MP-P), les cathodes et les anodes sont placées alternativement au même potentiel anodique ou cathodique et chaque paire de cathode/anode représente une petite cellule électrolytique dans laquelle la tension est la même [30].

Pour la connexion monopolaire série (MP-S), elle est réalisée en connectant les deux électrodes les plus à l'extérieur à l'alimentation formant l'anode et la cathode tandis que chaque paire d'électrodes internes sont connectées l'une à l'autre sans une interconnexion aux

électrodes extérieures. Dans ce cas, le courant électrique traversant toutes les électrodes est identique alors que la tension globale est la somme de la tension dans chaque cellule électrolytique individuelle [30]. Ces tensions des cellules entraînent une différence de potentiel plus élevée pour un courant faible [34].

Dans l'agencement des électrodes bipolaires série (BP-S), les électrodes les plus externes sont physiquement connectées à l'alimentation tandis qu'il n'y a pas de connexion électrique entre les électrodes internes [34]. Lorsque le courant passe à travers les électrodes principales, le côté adjacent des électrodes internes se polarise et portera une charge opposée à la charge de l'électrode proche [22]. Chaque électrode, à l'exception de celles à chaque extrémité, fonctionne donc comme anode sur une face et comme cathode sur l'autre les rendant bipolaires.

Les montages monopolaires nécessitent une basse tension et un courant élevé contrairement aux électrodes bipolaires qui fonctionnent sous une forte tension et un courant inférieur [30].

En termes d'efficacité, il est difficile d'identifier le mode le plus performant. Cependant, si l'on tient compte du rapport efficacité-coût, les électrodes monopolaires peuvent être jugées intéressantes car cet agencement d'électrodes offre une élimination élevée de polluants avec une consommation d'énergie moindre [22,30].

I.2.4.4. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

Le procédé d'EC, comparé au procédé de coagulation-floculation classique, présente de nombreux avantages et quelques inconvénients.

En effet, l'EC est un procédé qui est caractérisé par un matériel simple, facile à réaliser [113] et permet d'éliminer efficacement une variété de matières dissoutes et de matières en suspension indésirables [114]. Par ailleurs, le procédé nécessite peu d'ajout de produits chimiques réduisant le risque de pollution secondaire et la dose injectée en coagulants par électrolyse peut être contrôlée facilement en faisant varier le courant électrique appliqué [95]. Aussi, le procédé requiert des temps de réaction courts et un coût de traitement relativement faible, produit une quantité de boue moins importante et peut être complètement automatisable [37,95]. Mollah *et al.* [95] ont affirmé que la technique d'électrocoagulation peut être utilisée dans les zones rurales où l'électricité n'est pas disponible. C'est le cas des travaux de Sharma *et al.* [115], qui ont utilisé comme source d'énergie des panneaux solaires. Enfin, la génération de bulles de gaz, produites lors de l'électrolyse, est un autre avantage. Elles augmentent le

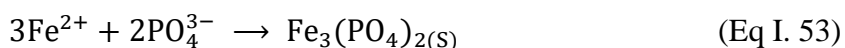
rendement d'élimination des polluants en faisant flotter une partie au-dessus de la solution pour [92,94,95].

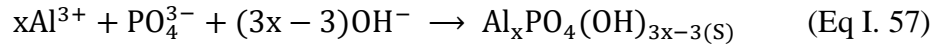
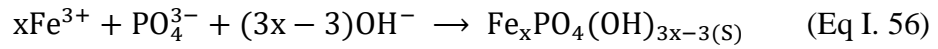
Malgré les nombreux avantages du procédé d'EC, quelques inconvénients existent et sont bien connus. L'un des problèmes est la dissolution des électrodes anodiques dans la solution nécessitant un remplacement régulier de celles-ci [92]. La production de précipités peut aussi constituer un film imperméable sur la cathode, augmentant ainsi la résistance de la cellule et entraînant une consommation élevée d'électricité. Par ailleurs, la technique d'EC nécessite également que l'effluent ait une conductivité élevée pour un traitement efficient. L'addition d'un électrolyte support (le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium) est souvent nécessaire pour aider au transport d'ions dans le cas de solutions peu conductrices [92,94,95].

I.2.4.5. Applications de l'EC aux traitements des orthophosphates et des nitrates

Dans le but de diminuer les problèmes sanitaires (le cancer et la méthémoglobinémie) et environnementaux (l'eutrophisation) et vu les limites des procédés conventionnels, le procédé d'EC a suscité un grand intérêt ces deux dernières décennies dans la mesure où il a été largement utilisé pour traiter les orthophosphates [3,4,37–40,52,84,116–121] et les nitrates [50,114,122–127]. Plusieurs types d'effluents aussi bien réels que synthétiques ont été dépollués. Ces nombreuses publications ont analysé l'effet des paramètres principaux tels que l'intensité de courant, la concentration initiale du polluant, le pH initial, la durée de traitement et le type d'électrode. D'autres paramètres secondaires tels que la distance inter électrode, le type d'électrolyte, la conductivité du milieu, le type de connexion etc... ont aussi fait l'objet d'étude. L'optimisation de ces paramètres a permis à différents auteurs d'obtenir des taux d'abatteurs variant de 40 à 100% pour les orthophosphates et de 40 à 93,43 % pour les nitrates [20,21].

Les mécanismes d'élimination ont aussi été discutés dans la littérature. Selon les travaux de Lacasa *et al.* [84] puis d'Omwene *et al.* [40], les mécanismes d'élimination des orthophosphates sont basés sur les processus de précipitation (ou de coprécipitation), de coagulation et d'adsorption et sont influencés par les caractéristiques de l'effluent. Les mécanismes de précipitation ou de coprécipitation consistent en la réaction directe des cations métalliques avec les orthophosphates et/ou les ions hydroxydes pour former des précipités tels que les phosphates métalliques ou d'hydroxylphosphate [40] (Eq I. 53 à Eq I. 57).





Le phosphate est précipité dans la gamme de pH de 4–7 principalement sous forme de $\text{FePO}_{4(s)}$ (strengite) et $\text{AlPO}_{4(s)}$ (variscite) avec une solubilité minimale à pH 5 et 6, respectivement, pour FePO_4 et AlPO_4 [84]. Le mécanisme de coagulation qui intervient pendant le processus d'EC est similaire à celui observé lors de l'ajout de sels métalliques [95]. Dans un premier temps, les ions métalliques générés électrochimiquement participent à la formation des complexes métal-hydroxy-phosphate $\text{Me}(\text{OH})_{3-x}(\text{PO}_4)_x(s)$. Ces complexes s'adsorbent sur les espèces d'hydrolyse des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} ($\text{Me}(\text{OH})_n^{3-n}$, $1 < n < 3$) chargées positivement ou agissent comme des centres de précipitation pour les produits d'hydrolyse [40]. Dans un second temps, ces hydroxydes sont partiellement transformés en complexes hydroxydes en fonction du pH de la solution et peuvent éliminer les phosphates par adsorption [84]. En outre, les bulles de dihydrogène formées à la cathode jouent un rôle non négligeable dans l'élimination du phosphore. Les phosphates, piégés dans les hydroxydes métalliques, se fixent à la surface des bulles de dihydrogène et sont entraînés vers la surface du liquide par flottation. Ces phosphates, concentrés dans la mousse, sont éliminés par écrémage.

Pour le traitement des nitrates, les mécanismes proposés diffèrent d'un auteur à un autre. L'électroréduction (ER), la réduction chimique et l'électrocoagulation (EC) sont les trois voies qui ont été beaucoup proposées dans la littérature. Le processus d'électroréduction implique la réduction des nitrates sur la cathode, principalement en azote ammoniacal avec le nitrite comme intermédiaire [50,123]. La réduction des nitrates en azote gazeux peut être possible dans ce processus [24,114,124]. Les principales réactions d'électroréduction sont celles mentionnées dans la section précédente (Eq I. 22 à Eq I. 29). En outre, les électrodes peuvent réduire chimiquement les nitrates en ammoniac, nitrite et en azote gazeux (Eq I. 16 à Eq I. 19) [128]. Enfin, les cations métalliques et ses différents hydroxydes peuvent participer aussi à l'élimination des nitrates ainsi que les sous-produits selon le mécanisme traditionnel de l'EC. Lacasa *et al.* [124], ayant travaillé avec des courants électriques faibles (entre 0,01 et 0,5 A), assument que seuls les nitrates sont adsorbés à la surface des hydroxydes métalliques selon les isothermes de Freundlich. Ces auteurs attribuent la formation de l'ammonium à une réduction

chimique des nitrates par les électrodes en aluminium. Yehya *et al.* [50] rapportent qu'avec un courant élevé de 4,5 A, les nitrates sont convertis d'abord en ammonium par réduction électrochimique. Ensuite, une partie de l'ammonium est adsorbée par les floccs métalliques en croissance. L'électroréduction est donc favorisée à des courants élevés et un temps d'électrolyse court tandis qu'à faible courant et un temps long, c'est l'adsorption qui est favorisée. Les travaux de Govinda *et al.* [123] ont prouvé la présence des nitrates dans les floccs d'hydroxydes de fer et d'aluminium montrant que l'élimination des nitrates se fait par adsorption. Ils ont aussi prouvé à travers différentes combinaisons d'électrodes l'électroréduction des nitrates en ammoniac pendant le traitement. Berkani *et al.* [129] ont montré que l'élimination des nitrates se fait par adsorption et par réduction chimique en ammonium. En effet, les expériences ont été menées avec une anode inerte (Ti/Pt) et une cathode en aluminium. En faisant varier le courant de 0,1 à 0,5 A/m², ils ont révélé un taux d'élimination faible n'excédant pas les 8% pour une concentration initiale de nitrates de 200 mg/L.

Conclusion partielle

Vu l'enjeu sanitaire et environnemental ainsi que les limites liées aux procédés existants, l'EC a fait l'objet d'une attention particulière ces deux dernières décennies. Le procédé est moins coûteux et a montré sa capacité de traiter efficacement une grande variété de polluants y compris les orthophosphates et les nitrates. Cela réside dans le fait qu'il combine les avantages de plusieurs procédés de traitement classiques. Les études existantes ont aussi montré que plusieurs paramètres opératoires influencent le processus. Afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres opératoires sur l'efficacité du traitement ainsi que leur parfaite optimisation, le recours aux plans d'expérience s'avère utile. Nous consacrerons donc la prochaine section à la présentation générale des plans d'expérience et à expliquer les différents plans qui seront utilisés dans le cadre de cette étude.

I.3. GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES (PE)

De façon générale, lorsque l'on souhaite étudier un phénomène qui dépend de plusieurs paramètres, la méthode qui vient à l'esprit de l'expérimentateur est la méthodologie expérimentale classique (OFAT : one factor at a time). Elle consiste à faire varier un facteur unique tandis que tous les autres facteurs sont maintenus fixes. On réitère cette méthode pour chacun des facteurs. Avec cette méthode, le nombre d'expériences augmente rapidement avec le nombre de facteurs, ce qui dépasse les limites de faisabilité tant en temps qu'en coût.

Vu les limites de la méthode classique, la méthodologie des plans d'expériences (MPE) connaît aujourd'hui une large audience et leur pratique se développe dans différents domaines de recherches. Cette méthode est une démarche statistique qui permet d'expliquer un processus par un modèle mathématique. La procédure expérimentale consiste à faire varier simultanément les niveaux des facteurs, ce qui permet d'optimiser l'organisation des essais et de réduire le nombre d'expériences à effectuer [36]. Malgré la réduction des expériences, la qualité des informations recherchées est conservée [130]. L'expérimentateur pourra gagner du temps et réduire le coût financier de la recherche. En un mot, la MPE constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique [131]. Ils permettent par exemple d'étudier aisément l'influence des paramètres expérimentaux, de modéliser et d'optimiser un processus. La méthode a été mise au point au début du 20^e siècle, par Ronald Aylmer Fisher, dans le cadre d'études agronomiques. Elle a pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les plans d'expériences en général afin de faire ressortir leurs utilités et leurs principes de base. Nous présenterons ensuite les différents plans qui seront utilisés lors de nos travaux de recherche.

I.3.1. TERMINOLOGIE

I.3.1.1. Facteurs et réponses

Les paramètres à l'entrée d'un phénomène sont appelés facteurs, noté X . Ce sont les paramètres de réglage du processus sur lesquels le chercheur agit pour rechercher son influence sur le phénomène à étudier. La réponse, notée généralement par la lettre Y , représente le paramètre de sortie du système étudié. Elle est caractérisée comme étant la grandeur d'intérêt [132]. Ce sont les grandeurs mesurées à la fin de chaque essai lorsqu'on fait varier les facteurs. Les termes « facteur » et « réponse » sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences (PE). Les plans visent à établir un lien entre la réponse Y et les facteurs $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ par un modèle mathématique de la forme (Eq I. 58) [132] :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (\text{Eq I. 58})$$

où ε est le résidu. Il représente la différence entre les réponses mesurées et les réponses calculées avec le modèle et s'exprime selon la formule suivante (Eq I. 59) :

$$\varepsilon = Y - \hat{Y} \quad (\text{Eq I. 59})$$

Généralement, la fonction f est une fonction polynomiale de premier ordre ou de second ordre [133]. L'analyse statistique de la fonction mathématique et des coefficients permettent d'interpréter l'influence des facteurs sur la réponse et de trouver les valeurs nominales des facteurs (maximum ou minimum) qui correspondent aux meilleures conditions du processus [134].

Il existe deux types de facteurs :

- le facteur quantitatif : c'est un paramètre expérimental qui s'exprime par un nombre (concentration, intensité de courant, temps d'électrolyse etc...) ;
- les facteurs qualitatifs : ils ne sont pas exprimés à l'aide de valeurs numériques (couleur, type d'électrode, nature de l'électrolyte etc.).

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau [132]. Quant aux réponses, on les exprime généralement sous forme quantitative car les méthodes d'analyse des résultats des essais (l'analyse de la variance, l'analyse des régressions au sens des moindres carrés ...) s'appuient sur des données exclusivement quantitatives [131].

Une autre notion importante est celle de l'interaction entre les facteurs. Lorsque l'effet d'un facteur sur la réponse dépend de la valeur prise par un autre facteur, on parle d'interaction entre ces deux facteurs. On appelle interaction d'ordre m , une interaction entre m facteurs.

Les facteurs d'entrée d'un processus traduisent le plus souvent des grandeurs différentes et s'expriment dans des unités différentes. On attribue pour cela des valeurs codées sans unité aux facteurs afin de les rendre comparables [135,136]. Le passage des variables d'origine ou réelles U_i aux variables codées X_i , est donné par la formule suivante (Eq I. 60) [137–139] :

$$X_i = \frac{U_i - U_i^0}{\Delta U_i} \quad (\text{Eq I. 60})$$

où X_i , U_i , $U_{i,0} = (U_{i,\max} + U_{i,\min})/2$ et $\Delta U_i = (U_{i,\max} - U_{i,\min})/2$ représentent respectivement la valeur codée, la valeur réelle, la valeur réelle au centre du domaine expérimental et le pas de variation du facteur i . $U_{i,\max}$ et $U_{i,\min}$ représentent, respectivement, les valeurs maximale et minimale de la variable réelle U_i .

I.3.1.2. Domaine expérimental

En général, lorsqu'on étudie l'effet d'un facteur, on limite ses variations entre deux bornes. Une borne inférieure qui est le niveau bas et une borne supérieure qui est le niveau haut. Ces deux bornes sont définies par l'expérimentateur en fonction des spécificités de l'étude. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur. Le domaine expérimental représente donc

un espace d-dimensionnel défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs [140] et est limité par un hypercube. La dimension d représente le nombre de facteurs qui influence le phénomène. La **Figure 8** indique le domaine expérimental de deux facteurs U_1 et U_2 .

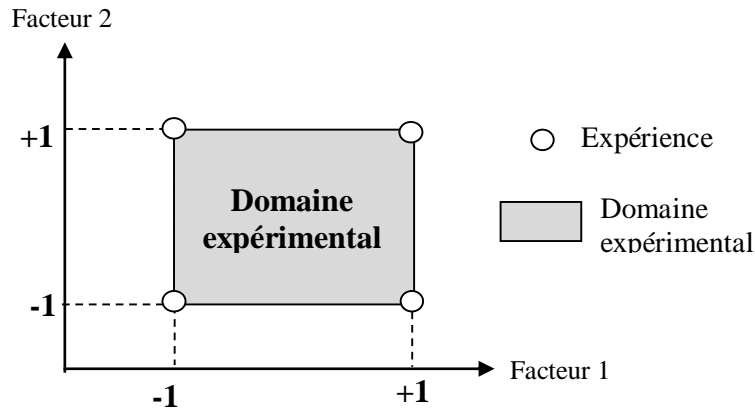


Figure 8 : Domaine expérimental d'un plan de deux facteurs

Chaque expérience donnée est représentée par un point appartenant au domaine expérimental est appelée communément point expérimental.

I.3.1.3. Matrice d'expériences et plan d'expérimentation

Une fois les facteurs, les réponses et le domaine expérimental sont connus, on procède à l'élaboration d'un plan d'expérimentation. C'est un tableau qui permet de rassembler les différents essais à réaliser. Il constitue en quelque sorte, le protocole expérimental à suivre pour la réalisation des expériences. Chaque ligne contient les conditions expérimentales d'une expérience à effectuer [141] et la colonne est dédiée au facteur considéré. Pour l'obtenir, on établit d'abord la matrice d'expériences, un tableau qui contient en fait les valeurs codées des facteurs. Le plan d'expérimentation est obtenu en remplaçant dans la matrice d'expériences, les valeurs codées par les valeurs réelles des facteurs correspondants.

I.3.2. PLANS DE PREMIER DEGRE

Les plans de premier degré sont des plans de criblage (screening en anglais) qui permettent d'identifier les facteurs influents ainsi que leurs effets sur une réponse donnée. Avec ces plans, chaque facteur est défini à deux niveaux et les modèles mathématiques utilisés sont du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur. Les plans factoriels complets à deux niveaux, les plans factoriels fractionnaires et les plans de Plackett et Burman sont les plans de premier degré les plus connus. Nous nous contenterons de présenter le plan factoriel complet et le plan de Plackett et Burman car ce sont les deux plans de premier degré qui ont été utilisés dans le cadre de cette thèse.

I.3.2.1. Plans factoriels complets (PFC) à deux niveaux

Les plans factoriels complets (PFC) à deux niveaux font partie des plans de premier ordre les plus populaires en raison de leur simplicité et de leur coût relativement faible [142]. Ils se notent généralement 2^k où k représente le nombre de facteurs à étudier et 2^k , le nombre d'expériences à réaliser. Ce sont des plans qui permettent d'étudier très rapidement l'influence des facteurs et de leurs interactions sur la réponse (Y) par l'intermédiaire des coefficients d'un modèle de premier degré de la forme (Eq I. 61) [132] :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon ; i \neq j \quad (\text{Eq I. 61})$$

où b_0 est la valeur moyenne des réponses obtenues, X_i est la variable codée (-1 ou 1), b_i est l'estimation de l'effet principal du facteur i sur la réponse et b_{ij} est l'estimation de l'effet d'interaction entre les facteurs i et j sur la réponse.

Le principe de base est d'attribuer à chaque facteur des valeurs codées (-1) et (+1) correspondant respectivement aux bornes inférieures et supérieures du domaine expérimental. Les différentes combinaisons de ces valeurs codées permettent d'obtenir une matrice d'expériences et se construit selon les règles de Yates [143]. Selon les auteurs, la matrice d'expériences est obtenue en alternant les -1 et les +1 toutes les lignes pour la première colonne, toutes les deux lignes pour la seconde colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième, etc. Plus généralement, toutes les colonnes commencent par -1 et on alterne les -1 et les +1 toutes les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne. Cette façon de faire permet de répartir de façon optimale et uniforme les essais dans le domaine expérimental choisi. Quant au plan d'expérimentation, il s'obtient en remplaçant les valeurs codées par leurs valeurs réelles.

I.3.2.2. Plan de Plackett et Burman (PPB)

Lorsque l'on souhaite examiner un très grand nombre de facteurs pour identifier leur influence sur une réponse donnée, l'on est amené à concevoir des expériences qui consistent à confondre toutes les interactions avec de "nouveaux" effets principaux : c'est le plan de Plackett et Burman. Avec cette conception, la réponse étudiée est un modèle linéaire de premier degré dont la forme est la suivante (Eq I. 62) [144] :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i \quad (\text{Eq I. 62})$$

où b_0 est la moyenne des réponses et b_i est l'estimation de l'effet principal du facteur i .

Ces plans d'expériences utilisés sont des plans saturés parce que toute l'information de ces plans est utilisée pour estimer les paramètres. Dans ce cas, un petit nombre d'essais sera à réaliser pour atteindre l'objectif visé. Le plan de Plackett et Burman constitue une méthode très efficace pour identifier des facteurs importants parmi un grands nombre de facteurs qui influencent un processus [145]. Ce sont des plans expérimentaux qui permettent d'examiner au maximum $N-1$ facteurs à deux niveaux $(-1; +1)$ dans N expériences [146]. En d'autres termes, pour k facteurs à étudier, la réalisation de N expériences ($k \leq N - 1$) est nécessaire. La matrice d'expériences du PPB est représentée par les matrices Hadamard dans lesquelles le nombre d'essais doit être un multiple de quatre [146]. Les niveaux -1 et $+1$ sont représentés respectivement par des signes $(-)$ et $(+)$ dans cette matrice. La première ligne de la matrice constitue la ligne génératrice et est fonction du nombre k de facteurs à étudier (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Table des signes plus ou moins pour les plans de Plackett et Burman

$k \leq N - 1$	Premier essai d'un plan de Plackett et Burman
$k \leq 3$ ($N = 4$)	$++-$
$k \leq 7$ ($N = 8$)	$+++--$
$k \leq 11$ ($N = 12$)	$++-++--$
$k \leq 15$ ($N = 16$)	$++++-+-+--$
$k \leq 19$ ($N = 20$)	$++--++++-+-+--$
$k \leq 23$ ($N = 24$)	$++++-+-+--++--++--$

Les $N-2$ lignes de la matrice sont générées par permutation circulaire de la ligne génératrice sur tous les facteurs et la dernière ligne est composée de signes $(-)$ [147]. Il existe quatre permutations possibles : la permutation par la gauche, la permutation par la droite, la permutation par le bas et la permutation par le haut [131].

I.3.2.3. Estimation et significativité des effets des facteurs

Les coefficients du modèle représentent une estimation de l'effet du facteur sur le processus étudié. Il permet de savoir si le facteur dont l'effet est estimé influence ou non le processus dans le domaine expérimental choisi. Les coefficients b_i et b_{ij} représentent la moyenne de la différence entre la somme des réponses au niveau haut et la somme des réponses au niveau bas. Ils se calculent à l'aide de la formule suivante (Eq I. 63) :

$$b_i \text{ ou } b_{ij} = \frac{\sum Y_{i+} - \sum Y_{i-}}{N} \quad (\text{Eq I. 63})$$

où N est le nombre d'essais effectués dans le plan d'expérimentation, Y_{i+} est la réponse du facteur i au niveau $+1$ et Y_{i-} est la réponse du facteur i au niveau -1 .

La significativité d'un coefficient dans le cadre d'un plan de premier degré peut être déterminés en le comparant à son écart type $\sigma(b_i)$ exprimée selon la formule (Eq I. 64) :

$$\sigma(b_i) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{Eq I. 64})$$

où σ est l'erreur expérimentale sur la réponse.

Le coefficient est dit significatif ou statistiquement différent de zéro si $|b_i| > 2\sigma(b_i)$ [130]. Dans ce cas, le facteur dont l'effet est estimé influence le processus étudié. Le coefficient est dit non significatif ou statistiquement nul si $|b_i| < 2\sigma(b_i)$. Dans ce cas, la variation des niveaux des facteur influence très peu le processus étudié et ne peut pas être pris en compte. Lorsque le coefficient et son écart-type sont dans le même ordre de grandeur, l'influence du facteur est possible et l'expérimentateur devrait faire appel à ses connaissances du phénomène et aux enjeux de l'étude pour prendre une décision [132].

I.3.2.4. Estimation de l'erreur expérimentale sur la réponse

La connaissance de l'erreur expérimentale (ou écart- type expérimental) sur la réponse est donc très importante car elle se répercute sur les coefficients et finalement sur le modèle postulé. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de l'estimer.

Dans la première méthode, on adopte comme estimation de l'écart- type expérimental, l'écart-type résiduel défini à partir de la formule générale (Eq I. 65) [136] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_1^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2} \quad (\text{Eq I. 65})$$

où N est le nombre d'expériences réalisées, p est le nombre de coefficients du modèle, Y_i est la réponses expérimentale et \hat{Y}_i est la réponse prédite par le modèle.

Cette méthode de calcul est incorporée dans les logiciels des plans d'expériences [136]. Dans le cas où le nombre d'expérience est égal au nombre de coefficients, cette façon d'évaluer l'erreur expérimentale n'est pas possible. La solution consiste à répéter n fois un des essais du plan d'expérimentation lorsqu'il ya présence de facteurs qualitatifs. Si ce sont que des facteurs quantitatifs, les essais sont répétés au centre du domaine. Cette démarche conduit alors à une estimation de l'écart-type exprimé selon la formule suivante (Eq I. 66) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^N (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{Eq I. 66})$$

où Y_i et \bar{Y} sont respectivement les réponses observées et la moyenne de ces mesures.

Les plans de premier degré sont des outils de décision. Ils permettent d'obtenir des informations sur les effets principaux et d'interactions des différents facteurs influençant la réponse. Dans le cadre d'une optimisation, il est nécessaire d'utiliser la méthodologie des surfaces de réponse (MSR). Celui-ci aboutit à des modèles de second degré.

I.3.3. PLANS DE SECOND DEGRE

Lorsque le phénomène étudié ne présente pas un trop grand nombre de facteurs ou s'ils ont été réduits au préalable par une technique de screening, la seconde étape est l'optimisation des conditions opératoires. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Cette opération se fait avec les plans de second degré encore appelé plans pour surfaces de réponse. Ce modèle est donné explicitement par l'équation (Eq I. 67) :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 + \varepsilon ; i \neq j \quad (\text{Eq I. 67})$$

où Y , b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} et X_m sont respectivement la réponse prédite, le coefficient constant, le coefficient linéaire, le coefficient d'interaction, le coefficient quadratique et les valeurs codées des paramètres expérimentaux.

Les plans les plus connus sont : le plan central composite (PCC), le plan de Box Behnken (PBB) et les plans de Dohrlert [148,149]. Le PCC et le PBB seront utilisés au cours de cette thèse pour décrire le processus d'élimination des phosphates et des nitrates, c'est pourquoi ces deux plans feront l'objet d'une attention particulière dans la partie bibliographique.

I.3.3.1. Plan central composite (PCC)

La construction du PCC est simple et il a été largement utilisé pour la MSR [111]. Dans ce type de plan, chaque facteur prend 5 niveaux ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, α) dans un domaine expérimental sphérique de rayon α , ce qui a pour avantage d'explorer une grande partie du domaine expérimental. De plus, le PCC permet le développement séquentiel d'une étude car sa matrice est composée des essais du PFC (2^k), $2k$ essais axiaux situés à une distance de $\pm \alpha$ du centre du domaine et N_0 essais répétés au centre du domaine [132]. Pour un PCC de k facteurs, la valeur de α peut être calculée à partir de la formule (Eq I. 68) :

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (\text{Eq I. 68})$$

Le plan factoriel complet peut être exploité pour étudier l'influence des facteurs, les essais expérimentaux en étoile permettent d'estimer les courbures de la surface de réponse et les essais au centre du domaine permettent d'estimer l'erreur expérimentale [150]. Le nombre d'expériences dans un PCC est donné par la relation suivante (Eq I. 69) :

$$N = 2^k + 2k + N_0 \quad (\text{Eq I. 69})$$

où k est le nombre de facteurs d'entrée et N_0 est le nombre d'essais réalisés au centre du domaine. Le principe de construction du PCC est résumé dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Principe de construction du plan central composite [151]

Nombre de facteurs	Nombre d'essais factoriels	Nombre d'essais en étoiles	Rayon des points en étoile	Nombre d'essais au centre
2	4	4	1,414	3 ou 5
3	8	6	1,682	3 ou 6
3	8	12	1,414	3 ou 7
4	16	8	2,000	2 ou 7
4	16	16	1,682	3 ou 9
5	32	10	2,378	4 ou 10
5	16	10	2,000	2 ou 6
6	64	12	2,828	3 ou 15
6	32	12	2,378	3 ou 9

I.3.3.2. Plan de Box-Behnken (PBB)

Dans le PBB, chaque facteur prend 3 niveaux (-1, 0, +1) pour l'ajustement de surfaces de réponse. Ce plan nécessite moins d'essais comparé au PCC, cependant les bonnes propriétés statistiques se conservent [133]. Dans ce type de plan, la matrice d'expériences s'obtient en associant les facteurs deux à deux pour former une matrice factorielle 2^2 tout en maintenant les autres facteurs fixés au centre du domaine expérimental. La matrice est ensuite complétée par des essais au centre du domaine expérimental. Le nombre d'expériences (N) nécessaires pour le développement de la matrice est défini par la formule suivante (Eq I. 70) :

$$N = 2k(k - 1) + N_0 \quad (\text{Eq I. 70})$$

où k est le nombre de facteurs et N_0 est le nombre d'essais au centre.

Conclusion partielle

Les plans d'expériences représentent des outils statistiques très efficaces capables de modéliser et d'optimiser des phénomènes. Cette approche présente de nombreux avantages dans la mesure où elle permet d'organiser de façon optimale les différentes expériences d'un

protocole expérimental sans que la qualité de l'information recherchée ne soit écorchée. Les PPB et les PFC sont des plans de premier degré dont l'analyse statistique des coefficients permet de cribler les facteurs, d'évaluer leurs effets principaux ainsi que leurs éventuelles interactions sur les processus. Quant aux PCC et le PBB, ce sont des plans de second degré permettant de modéliser un processus afin d'optimiser les paramètres opératoires.

I.4. CONCLUSION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITIONNEMENT DE LA THÈSE

Nous avons mis en évidence à travers cette synthèse bibliographique que les eaux usées contenant les phosphates et les nitrates sont considérées comme problématiques d'un point de vue environnemental et sanitaire. Les phosphates et les nitrates peuvent provoquer l'eutrophisation des plans d'eaux. En outre, les nitrates peuvent provoquer la méthémoglobinémie ainsi que le cancer lorsqu'ils se retrouvent en excès dans les eaux de boisson. Dans ce chapitre, nous avons aussi décrit les différentes méthodes de traitement des orthophosphates et des nitrates. Il s'est avéré que plusieurs méthodes existent et que la plupart présentent des limites dans leurs mises en œuvre. C'est pourquoi, ces dernières années, les regards se sont tournés vers le procédé électrochimique qu'est l'électrocoagulation. Cela nous a amené à faire la synthèse des différents processus intervenant dans l'élimination des polluants par EC. Il s'agit de la théorie sur la coagulation-floculation chimique avec tous les mécanismes de déstabilisation des colloïdes, le principe de l'EC, les réactions chimiques mises en jeu et les études existantes portant sur le traitement des phosphates et des nitrates. Les nombreuses publications que nous avons trouvées ont révélé que l'efficacité du traitement des orthophosphates et des nitrates ne fait aucun doute et que l'efficacité du procédé est influencée par plusieurs paramètres tels que l'intensité de courant, le temps de traitement, le pH initial de l'effluent, la concentration initiale des polluants etc... Les mécanismes d'élimination des phosphates et des nitrates ont aussi fait l'objet de discussion dans la littérature. Les résultats obtenus ont indiqué que les orthophosphates sont éliminés de l'eau par précipitation, coprécipitation et par adsorption sur les hydroxydes métalliques électrogénérées tandis que les nitrates sont éliminés par réduction en azote ammoniacal et/ou par adsorption sur les hydroxydes métalliques. La dernière section a mis en exergue l'utilité des plans d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences, non seulement, permet de réduire le nombre d'essais mais aussi constitue une méthode parfaite pour l'étude des effets des facteurs et de leurs

interactions ainsi que pour une optimisation parfaite du processus. Les différents plans qui seront utilisés dans cette thèse ont été brièvement décrits.

Bien que les différentes études sur les traitements des phosphates et nitrates par EC aient donné de meilleurs rendements, la masse des boues produites et le coût de traitement ont rarement été pris en compte par les chercheurs. Ces deux paramètres pourraient être minimisés et avoir des concentrations résiduelles qui respectent les normes de rejets. Une optimisation multiobjective consistant à minimiser la masse des boues et le coût du traitement n'existe pas dans la littérature. En outre, une étude comparative des électrodes en aluminium et en fer, dans le but d'étudier l'efficacité des deux types d'électrodes, a été rarement faite dans la littérature. En ce qui concerne le traitement des nitrates, les auteurs se sont contentés d'éliminer les nitrates. L'effet des paramètres sur la production du principal sous-produit (azote ammoniacal) reste limité. Enfin, les études ont porté généralement sur le traitement individuel des polluants, très peu d'études existent sur la compétition lors de l'élimination simultanée des deux polluants ainsi qu'une optimisation technico-économique du processus. La principale contribution de cette thèse est d'utiliser la MPE pour cribler les facteurs inhérents au procédé d'EC en vue d'une optimisation multiobjective en prenant en compte la masse de boues produites, la quantité des sous-produits et le coût de traitement.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre présente le matériel et les techniques d'analyses utilisés ainsi que la méthodologie expérimentale des essais d'électrocoagulation dans le cadre de cette thèse.

II.1. MATERIEL

II.1.1. EFFLUENT REEL

L'eau usée utilisée a été prélevée à l'entrée de la station de traitement des eaux usées de l'INP-HB (site nord). L'eau a été collectée dans des bidons de 25 litres à 10 heures puis acheminée au laboratoire et conservée à 4°C afin d'être caractérisée avant leur traitement. Les caractéristiques de l'eau sont détaillées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Caractéristiques de l'eau usée

Paramètres	Valeurs
Turbidité (NTU)	24,6
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	414
pH	6,93
Nitrates (mg/L)	1,13
Orthophosphates (mg/L)	0,42
Nitrites (mg/L)	0,577
Ammonium (mg/L)	16,6
DCO (mgO_2/L)	110

II.1.2. DISPOSITIF D'ELECTROCOAGULATION

Le dispositif expérimental, ayant servi aux essais d'EC, se compose d'un réacteur fait en plexiglas de forme parallélépipédique (longueur = largeur = 12,5 cm ; hauteur = 20cm) et de capacité 1,7 L. Dix électrodes, de forme plane et rectangulaire (longueur = 11 cm ; largeur = 11 cm ; épaisseur = 1 mm) chacune, sont verticalement immergées dans le réacteur et connectées à un générateur de courant continu en mode parallèle monopolaire avec une distance inter-électrode de 10 mm (**Figure 9 et 10**).

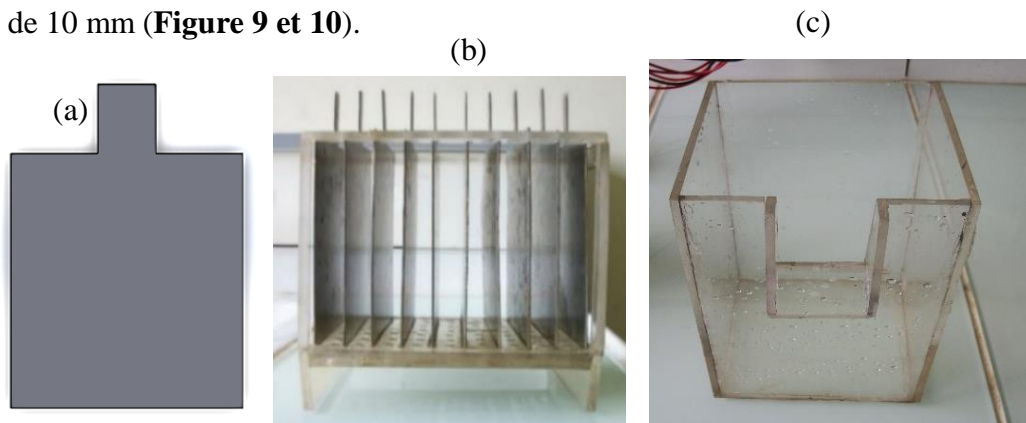


Figure 9 : Photos du dispositif d'électrocoagulation constitué par les électrodes (a), le support (b) et la cellule électrolytique (c)

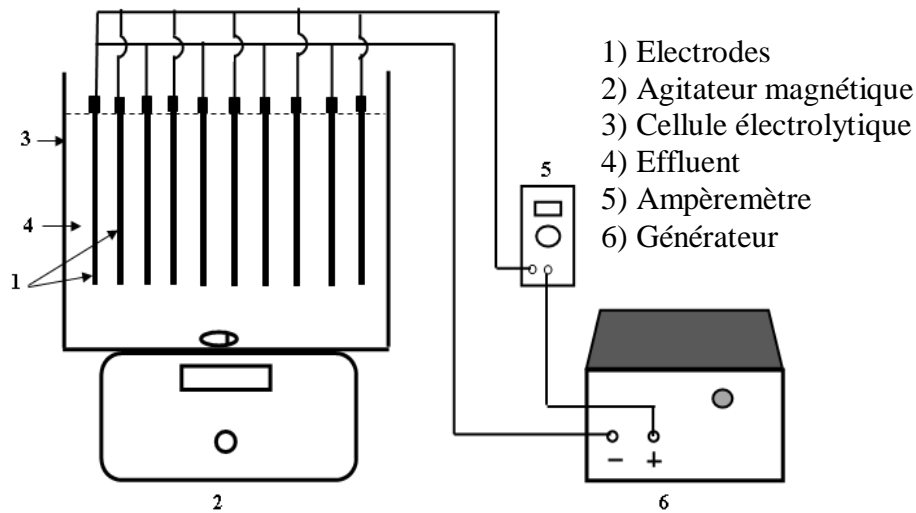


Figure 10 : Schéma du dispositif expérimental

Le courant est imposé par un générateur (ELC-AL781D : 0-5A ; 0-30V, France) et l'intensité de courant mesurée à l'aide d'un ampèremètre ALDA DT-830D. Tous les tests d'EC ont été réalisés dans un réacteur en mode batch sous un régime galvanostatique. Pour assurer une homogénéité constante à l'intérieur du réacteur pendant le traitement d'EC, l'effluent est constamment agité à 700 rpm [152] avec un agitateur magnétique de type AGIMATIC -N.

II.2. METHODES

II.2.1. TESTS D'ELECTROCOAGULATION

La majeure partie de cette étude a consisté à travailler sur des solutions synthétiques de phosphates et de nitrates afin de mettre clairement en évidence l'influence des différents paramètres inhérents au processus d'électrocoagulation (intensité de courant, concentration initiale du polluant, temps d'électrolyse, pH initial de l'effluent, nature des électrodes, nature d'électrolyte, conductivité, etc.). Les essais d'EC sont menés dans un réacteur discontinu tel que décrit par les **Figures 9** et **10**. Le volume d'effluent traité est de 1,7 L. Le traitement commence après avoir réglé les paramètres à la valeur désirée et le traitement se déroule pendant une durée déterminée. Les nettoyages des électrodes s'effectuent à la fin de chaque essai avec de l'acide sulfurique puis rincée avec de l'eau distillée. La conductivité des effluents est améliorée avec une masse donnée de sulfate de sodium ou de chlorure de sodium. Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH (1 N) ou d'acide chlorhydrique HCl (1 N).

II.2.2. METHODES ANALYTIQUES

II.2.2.1. Dosage des phosphates

Le dosage des phosphates est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'un appareil de marque Jasco V-530 (Japon) selon la méthode définie par la norme NF T 90-923. Les ions phosphates forment un complexe avec le paramolybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ et tartrate d'antimoine et de potassium $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique en complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption, l'une vers 700 nm et l'autre vers 880 nm. La lecture de l'intensité de coloration est effectuée à l'aide du spectrophotomètre UV-visible et la concentration en ions orthophosphates est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage réalisée avec une solution standard de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4).

II.2.2.2. Dosage des nitrates

Le dosage des nitrates a été fait par spectrométrie d'absorption moléculaire à l'aide du spectrophotomètre UV-visible (Jasco V-530) selon la norme NFT 90-045. Le principe de détermination est basé sur la mesure spectrophotométrie du composé jaune, issu de la réaction des nitrates avec l'acide sulfosalicylique (formé par addition à l'échantillon de salicylate de sodium et d'acide sulfurique) après traitement à l'alcali. La lecture de l'absorbance est faite à la longueur d'onde de 415 nm et la concentration en ions nitrates est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage réalisée avec une solution standard de nitrate de potassium (KNO_3).

II.2.2.3. Dosage de l'ammonium

La détermination de l'azote ammoniacal est faite selon la norme française NF T90-015. Le principe est basé sur la réaction entre le réactif de Neesler et les ions NH_4^+ conduisant à la formation d'un composé de coloration variant du rouge orangé au brun. Du tartrate double de sodium et de potassium est préalablement ajouté dans l'eau à analyser pour éviter la formation ultérieure d'une couche due à l'interférence du calcium et du magnésium éventuellement présents. La détermination de la teneur en ions NH_4^+ a été effectuée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm.

II.2.2.4. Dosage des nitrites

La détermination des nitrites est faite selon la norme française NF T90-013. Cette technique repose sur la réaction de diazotation entre le nitrite acidifié et l'amino-4-benzènesulfonamide et sa copulation avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) diamino-1,2 éthane.

Le mélange donne un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage spectrométrique à la longueur d'onde de 520 nm.

II.2.2.5. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est déterminée selon la norme NF T90–103. Le principe de mesure consiste à faire bouillir à reflux pendant deux heures, la matière oxydable contenue dans un échantillon, en milieu fortement acide avec une quantité connue de dichromate de potassium (oxydant), de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (II) (permettant de complexer les ions chlorures). La consommation d'oxygène par l'échantillon est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène. Le titrage en retour des ions bichromate en excès par le sel de Mohr permet de calculer la DCO selon la formule (Eq II.1) :

$$DCO(mgO_2/L) = 8000 \times T \times \frac{V_0 - V_1}{V} \quad (\text{Eq II. 1})$$

où V_1 (mL), V_0 (mL), V (mL) et T représentent respectivement le volume de sel de Mohr / dosage échantillon, le volume de sel de Mohr / essai blanc, le volume de la prise d'essai et le titre de la solution de bichromate.

II.2.2.6. Mesure du pH

La mesure de pH a été faite avant et après chaque essai dans le but de vérifier l'évolution du pH au cours du traitement. La mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA instruments (HI 8424) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl). Le pH-mètre est étalonné avec des solutions standards (pH 4,01 ; 7,01 et 10).

II.2.2.7. Mesure de la conductivité

La mesure de la conductivité a été faite selon la norme AFNOR NF T90-03. Elle est effectuée à l'aide d'un conductimètre HANNA de type EC 214-EC 215, muni d'une cellule de mesure en verre. La gamme de mesure s'étale de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 199,9 mS/cm . L'étalonnage de la cellule est effectué à l'aide de solutions étalons de KCl (0,1 M).

II.2.3. CARACTERISATION DES BOUES D'HYDROXYDES METALLIQUES PRODUITES

Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les boues séchées à la fin de l'EC. Il s'agit de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

II.2.3.1. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive qui permet d'identifier les phases cristallines d'un matériau à partir de la position des pics caractéristiques présents sur le diffractogramme. Dans un matériau cristallin, les atomes du réseau sont organisés selon un motif précis dans l'espace avec des distances caractéristiques entre les plans atomiques qui sont proches de la longueur d'onde des rayons X (0,1 à 10 nm). Ainsi, lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un matériau cristallin, il est diffracté et des interférences constructives sont observées suivant la loi de Bragg (Eq II. 2) :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq II. 2})$$

où n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique ($K\alpha$ du cuivre vaut 1,5401 Å), d est la distance entre les plans cristallins et θ l'angle de diffraction. Les analyses DRX ont été réalisées grâce à un diffractomètre de marque Rigaku - Miniflex II, Japon.

II.2.3.2. Identification des groupements fonctionnels par infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a servi à l'identification des groupements fonctionnels présents à la surface des boues métalliques formées. Ces fonctions de surface permettent d'expliquer les mécanismes d'élimination des phosphates et des nitrates car on les retrouve à la surface des adsorbants ou des produits de réactions de complexation. Cette technique a permis de déterminer au sein du spectre les nombres d'onde de vibration des liaisons caractéristiques dans les boues métalliques. L'analyse IR-TF a été effectuée avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System. Les échantillons ont été conditionnés d'abord sous forme de dispersion dans une pastille de bromure de potassium (KBr) servant de référence dans une gamme d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Ensuite, le champ électrique induit par l'onde électromagnétique incidente peut interagir avec le moment dipolaire des molécules

présentes dans l'échantillon à analyser. Les réponses obtenues sont collectées sous forme de spectre IR avec les pics caractéristiques des groupements fonctionnels présents.

II.2.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS SUR L'ELIMINATION INDIVIDUELLE DES ORTHOPHOSPHATES

II.2.4.1. Procédure expérimentale appliquée aux tests d'élimination des orthophosphates en solution

Dans le but de réduire le nombre des essais, l'élimination des phosphates par le procédé d'EC a été d'abord décrite avec les plans d'expériences pour l'étude des effets des paramètres clés (l'intensité de courant (X_1), la concentration initiale des orthophosphates (X_2), le pH initial de la solution (X_3) et le temps d'électrolyse (X_4)) sur l'abattement des phosphates et la masse des résidus métalliques. Ces paramètres expérimentaux ressortent assez souvent des travaux publiés dans la littérature [20]. Une masse $m = 2\text{g}$ de sulfate de sodium (Na_2SO_4) a été ajoutée dans le réacteur afin d'améliorer la conductivité de l'effluent synthétique.

II.2.4.1.1. Application du plan factoriel complet (PFC)

Avec la méthodologie des plans d'expérience, un plan factoriel complet (2^4) est d'abord utilisé pour cribler et investiguer les effets principaux de quatre facteurs précédemment cités et de leurs interactions éventuelles sur les réponses observées (taux d'abattement en phosphates (Y_1) et la masse de boue (Y_2)). Les **Tableaux 4** et **5** montrent respectivement le domaine expérimental et le plan d'expérimentation du PFC. Les effets des facteurs et de leurs interactions sur la réponse (Y) (taux d'abattement des phosphates ou masses de flocs) sont déterminés à partir des coefficients du modèle de premier degré illustré par l'équation suivante (Eq II. 3) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{22}X_2X_2 + b_{14}X_1X_4 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 \quad (\text{Eq II.3})$$

où b_0 est l'effet moyen, X_i est la valeur codée (-1 ou +1), b_i est le coefficient de l'effet principal du facteur i sur la réponse et b_{ij} est le coefficient de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j .

Pour un coefficient b_i positif, le facteur a un effet synergique sur la réponse. La réponse croît de $2|b_i|$ lorsque le facteur évolue du niveau bas (-1) vers le niveau haut (+1). Lorsque le signe du coefficient est négatif, c'est l'effet contraire du facteur sur la réponse qui est mis en évidence.

Dans ce cas, la réponse diminue de $2|b_i|$ lorsque le facteur évolue du niveau bas vers le niveau haut [33] .

Tableau 4 : Domaine expérimental du PFC (2^4)

Variables codées (X_i)	Variables réelles (U_i)	Unité	Domaine expérimental	
			Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
X_1	Intensité de courant : U_1	A	0,5	1,0
X_2	Concentration initiale : U_2	mg/L	30	60
X_3	pH : U_3	-	4	8
X_4	Temps : U_4	Min	30	70

Tableau 5 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PFC

Essais N°	Matrice d'expériences				Plan d'expérimentation			
	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1	U_2	U_3	U_4
1	-1	-1	-1	-1	0,5	30	4	30
2	1	-1	-1	-1	1,0	30	4	30
3	-1	1	-1	-1	0,5	60	4	30
4	1	1	-1	-1	1,0	60	4	30
5	-1	-1	1	-1	0,5	30	8	30
6	1	-1	1	-1	1,0	30	8	30
7	-1	1	1	-1	0,5	60	8	30
8	1	1	1	-1	1,0	60	8	30
9	-1	-1	-1	1	0,5	30	4	70
10	1	-1	-1	1	1,0	30	4	70
11	-1	1	-1	1	0,5	60	4	70
12	1	1	-1	1	1,0	60	4	70
13	-1	-1	1	1	0,5	30	8	70
14	1	-1	1	1	1,0	30	8	70
15	-1	1	1	1	0,5	60	8	70
16	1	1	1	1	1,0	60	8	70

II.2.4.1.2. Application du plan central composite (PCC)

Après la réalisation du PFC, le processus d'EC a été modélisé et optimisé avec le PCC pour les deux types d'électrodes (fer et aluminium). Pour chaque type d'électrodes, huit essais axiaux ($\alpha = 2$) (essai N°17 à 24) et sept essais au centre du domaine (essai N° 25 à 31) ont été réalisés pour compléter le PFC. Un total de 31 essais a été réalisé pour chaque type d'électrode. Dans ce domaine, la matrice d'expériences et le plan expérimental sont résumés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation des essais en étoile et du centre du domaine du PCC

Essai N°	Matrice d'expériences				Plan d'expérimentation			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄
Essais en étoile								
17	-2	0	0	0	0,25	45	6	50
18	2	0	0	0	1,25	45	6	50
19	0	-2	0	0	0,75	15	6	50
20	0	2	0	0	0,75	75	6	50
21	0	0	-2	0	0,75	45	2	50
22	0	0	2	0	0,75	45	10	50
23	0	0	0	-2	0,75	45	6	10
24	0	0	0	2	0,75	45	6	90
Essais au centre du domaine								
25-31	0	0	0	0	0,75	45	6	50

II.2.4.2. Etude de l'influence d'autres facteurs sur l'élimination des orthophosphates

Les effets d'autres facteurs ont été étudiés dans les conditions optimales définies par le PCC. Il s'agit de l'effet du nombre d'électrodes (2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 électrodes), de la masse de sulfate de sodium (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 g), de la distance inter-électrodes (1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 cm) et du type de connexion (anode-cathode) sur le taux d'élimination des phosphates ainsi que sur l'énergie consommée. Pour cette étude, la méthode traditionnelle (un facteur à la fois) a été utilisée.

II.2.5. ETUDE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS SUR L'ELIMINATION INDIVIDUELLE DES NITRATES

II.2.5.1. Procédure expérimentale appliquée aux tests d'élimination des nitrates en solution

II.2.5.1.1 Application du plan de Plackett-Burman (PPB)

Le plan de Plackett-Burman a été d'abord utilisé pour le criblage et l'étude des effets principaux de cinq facteurs sur le taux d'élimination des nitrates (Y_1). Les facteurs et leurs niveaux (bas (-1) - haut (+1)) sont les suivants : l'intensité de courant (0,5-2A), le temps de traitement (20-60 min), le pH initial de l'effluent (4-10), le type d'électrode (Fe-Al) et le type d'électrolyte (Na_2SO_4 - NaCl) et sont désignés respectivement par X₁, X₂, X₃, X₄ et X₅. La même masse d'électrolyte (2g) de sulfate de sodium ou de chlorure de sodium a été ajoutée au

début de chaque essai. La matrice d'expérience du PPB est obtenue par permutation circulaire droite du motif de base autour de sept facteurs: +++ - + - - et la dernière ligne composée de signe - [147]. Les deux dernières colonnes de la matrice sont ensuite supprimées pour avoir une matrice de cinq facteurs [131,153]. La matrice d'expérience et le plan d'expérimentation sont résumés dans le **Tableau 7**. Un total de 8 essais a été réalisé.

Le taux d'abattement des nitrates (Y) est représenté par une fonction polynomiale de premier degré de la forme (Eq II. 4) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 \quad (\text{Eq II. 4})$$

où b_0 est la valeur moyenne de la réponse de 8 tests et b_i est le coefficient de l'effet principal du facteur i sur la réponse.

Tableau 7 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PPB

N° Essais	Matrice d'expériences					Plan d'expérimentation				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₅
1	1	1	1	-1	1	2	60	10	Fe	NaCl
2	-1	1	1	1	-1	0.5	60	10	Al	Na ₂ SO ₄
3	-1	-1	1	1	1	0.5	20	10	Al	NaCl
4	1	-1	-1	1	1	2	20	4	Al	NaCl
5	-1	1	-1	-1	1	0.5	60	4	Fe	NaCl
6	1	-1	1	-1	-1	2	20	10	Fe	Na ₂ SO ₄
7	1	1	-1	1	-1	2	60	4	Al	Na ₂ SO ₄
8	-1	-1	-1	-1	-1	0.5	20	4	Fe	Na ₂ SO ₄

II.2.5.1.2 Application du plan de Box-Behnken (PBB)

Avec les facteurs sélectionnés à l'aide du PPB (l'intensité de courant (X₁), le temps de traitement (X₂) et le pH initial de l'effluent (X₃)), le processus a été modélisé et optimisé avec la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) basée sur le plan de Box-Behnken (PBB). Les réponses mesurées à la fin de chaque essai sont : le taux d'abattement des nitrates (Y₁), la teneur générée en azote ammoniacal (Y₂), la masse des floccs formés (Y₃) et le coût du traitement (Y₄). Les différents essais ont été réalisés avec des électrodes en aluminium et une masse de 2 g d'électrolyte (chlorure de sodium) a été ajoutée au milieu au début de chaque essai. Les trois valeurs codées (-1, 0, +1) et le domaine expérimental des facteurs d'influence sont illustrés dans le **Tableau 8**. Avec les trois facteurs à optimiser, un total de quinze expériences a été réalisé. Le protocole expérimental est résumé dans le **Tableau 9**.

Tableau 8 : Domaine expérimental du PBB pour le traitement individuel des nitrates

Variables codées (Xi)	Facteurs (U _i)	Domaine expérimental		
		Niveau bas (-1)	Point au centre (0)	Niveau haut (+1)
X ₁	Intensité du courant (A):U ₁	0,5	1,25	2
X ₃	Temps (min) : U ₂	20	40	60
X ₃	pH : U ₃	4	7	10

Tableau 9 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PBB pour le traitement individuel des nitrates

Essais N°	Matrice d'expériences			Plan d'expérimentation		
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁	U ₂	U ₃
1	-1	-1	0	0,5	20	7
2	1	-1	0	2	20	7
3	-1	1	0	0,5	60	7
4	1	1	0	2	60	7
5	-1	0	-1	0,5	40	4
6	1	0	-1	2	40	4
7	-1	0	1	0,5	40	10
8	1	0	1	2	40	10
9	0	-1	-1	1,25	20	4
10	0	1	-1	1,25	60	4
11	0	-1	1	1,25	20	10
12	0	1	1	1,25	60	10
13-15	0	0	0	1,25	40	7

II.2.5.2. Influence d'autres facteurs

Dans cette série d'expériences, des électrodes d'aluminium ont été utilisées. Les effets des concentrations initiales en nitrates (60, 120, 180 et 240 mg.L⁻¹) ont été étudiés pour des temps de traitement variant de 20 à 80 minutes. L'effet du type de connexion a été étudié dans les conditions optimales obtenues avec le PBB.

II.2.6. PROCEDURE EXPERIMENTALE APPLIQUEE AUX TESTS D'ELIMINATION SIMULTANEE DES ORTHOPHOSPHATES ET DES NITRATES EN SOLUTION

II.2.6.1. Effets des paramètres sur le traitement simultané des phosphates et des nitrates

Dans cette partie, les effets du type de combinaisons (anode - cathode), de la concentration initiale des nitrates (50 ; 100 ; 200 ; 500 mg.L⁻¹), de l'intensité de courant

électrique (0,5; 1; 1,5; 2 et 2,5A), du temps de traitement (20; 40; 60 et 80 min) et du pH initial de l'effluent (4; 6; 7; 8; 10 et 12) sur le processus de traitement simultané des phosphates et des nitrates ont été étudiés. Les résultats obtenus ont porté sur les teneurs résiduelles des nitrates et d'ammonium généré ainsi que sur les taux d'abattement en orthophosphates.

II.2.6.2. Optimisation à l'aide du plan de Box-Behnken

Dans cette partie de notre étude, le PBB a été utilisé pour trouver les conditions optimales du traitement simultané des deux polluants. Les facteurs à optimiser sont ceux sélectionnés par le plan de PPB lors du traitement individuel des nitrates (Intensité de courant (X_1), temps de traitement (X_2) et pH initial de l'effluent (X_3)). Les trois valeurs codées (-1, 0, +1) et le domaine expérimental sont illustrés dans le **Tableau 10** et le protocole expérimental présenté dans le **Tableau 11**.

Tableau 10 : Domaine expérimental du PBB pour le traitement simultané

Variables codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Domaine expérimental		
		Niveau bas (-1)	Point au centre (0)	Niveau haut (+1)
X_1	Intensité du courant (A) : U_1	0,5	1,5	2,5
X_2	Temps (min) : U_2	20	40	60
X_3	pH : U_3	4	7	10

Tableau 11 : Matrice d'expériences et plan d'expérimentation du PBB pour le traitement simultané

Essais N°	Matrice d'expériences			Plan d'expérimentation		
	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3
1	-1	-1	0	0,5	20	7
2	1	-1	0	2,5	20	7
3	-1	1	0	0,5	60	7
4	1	1	0	2,5	60	7
5	-1	0	-1	0,5	40	4
6	1	0	-1	2,5	40	4
7	-1	0	1	0,5	40	10
8	1	0	1	2,5	40	10
9	0	-1	-1	1,5	20	4
10	0	1	-1	1,5	60	4
11	0	-1	1	1,5	20	10
12	0	1	1	1,5	60	10
13-15	0	0	0	1,5	40	7

Les résultats des quinze tests sont représentés par les taux d'abattement des phosphates (Y_1), les taux d'abattement des nitrates (Y_2), l'ammonium généré (Y_3) et le coût du traitement (Y_4).

II.2.7. EVALUATION DE L'EFFICACITE DU TRAITEMENT ET DU COUT DE L'OPERATION

II.2.7.1. Efficacité du traitement

A la fin de chaque essai, le mélange est placé dans une éprouvette graduée de 2 litres pour une décantation naturelle pendant 24 heures. Après la décantation, une partie du surnageant est filtrée sous vide sur des filtres en microfibres de verre Whatman (GF/C cercles diamètre 47mm). Le filtrat sert d'échantillon dont la caractérisation porte sur la détermination de la concentration résiduelle des polluants. Le taux d'abattement Y (%) des polluants est obtenu par l'équation suivante (Eq II. 5) :

$$Y (\%) = \left(\frac{C_0 - C_r}{C_0} \right) * 100 \quad (\text{Eq II.5})$$

où C_0 et C_r représentent respectivement la quantité initiale et la quantité résiduelle des phosphates ou des nitrates.

Pour quantifier la masse de boue, tout le contenu de l'éprouvette est filtré et les boues récupérées après filtration sont séchées à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

II.2.7.2. Coût de l'opération

Le coût de l'opération d'un essai d'EC est relatif à la consommation d'énergie électrique, aux pertes de masses des électrodes, à la quantité des produits chimiques utilisée, à la maintenance du dispositif expérimental et au traitement de la boue [154]. Dans cette étude, le coût de l'opération est estimé en tenant compte de l'énergie consommée et de la perte de masse car ce sont les plus importants. Il s'exprime à travers l'équation suivante (Eq II. 6) :

$$\text{coût de l'opération (FCFA)} = aC_{\text{électrode}} + bC_{\text{énergie}} \quad (\text{Eq II. 6})$$

où $C_{\text{électrode}}$, $C_{\text{énergie}}$, a et b représentent respectivement la masse d'électrode perdue durant chaque essai (Kg), l'énergie consommée (KWh), le prix unitaire de l'énergie (36 FCFA/KWh) et les prix unitaires des électrodes (1200 FCFA/Kg pour l'aluminium et 105 FCFA/kg pour le fer).

Les pertes en masse d'électrodes sont obtenues en faisant la différence des masses des électrodes au début et à la fin de chaque expérience (Eq II. 7) :

$$C_{\text{électrode}}(Kg) = m_1 - m_2 \quad (\text{Eq II. 7})$$

où m_1 et m_2 représentent respectivement les masses avant et après traitement. L'énergie consommée (kWh) est estimée avec l'équation (Eq II. 8) :

$$C_{\text{énergie}}(\text{kWh}) = UIt \quad (\text{Eq II. 8})$$

où U , I et t représentent respectivement la tension de la cellule (V), la valeur du courant (A) et le temps d'électrolyse (h).

II.2.8. EVALUATION DES CONTRIBUTIONS RELATIVES DES FACTEURS SUR LES REPONSES

L'importance des facteurs et des interactions sur l'abattelements des orthophosphates et des nitrates a été mise en évidence à l'aide du diagramme de Pareto [155]. Ce diagramme permet de hiérarchiser l'effet des facteurs par le calcul de leurs contributions relatives (Eq II. 9) :

$$P_i = 100 * \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \quad , \quad (i \neq 0) \quad (\text{Eq II. 9})$$

où b_i représente le coefficient statistique associé au facteur i .

II.2.9. TRAITEMENTS STATISTIQUES DES DONNEES

II.2.9.1. Modélisation des réponses

II.2.9.1.1. Estimation des coefficients du modèle

Après avoir réalisé les essais du plan d'expérimentation de la conception expérimentale choisie, il est nécessaire d'ajuster l'équation du modèle pour décrire le comportement de la réponse en fonction des niveaux des facteurs étudiés par l'estimation des coefficients [148]. Les différentes réponses observées des N essais forment une matrice colonne notée Y . Ainsi, l'équation du modèle est traduite via une écriture matricielle de la forme (Eq II. 10) [156] :

$$Y = XB + \varepsilon \quad (\text{Eq II. 10})$$

Où X est la matrice du modèle, ε est la matrice des résidus et B est le vecteur des estimateurs des coefficients.

La matrice du modèle s'obtient en ajoutant à gauche de la matrice d'expérience une colonne ne contenant que des 1. Les autres colonnes qui correspondent aux interactions des différents facteurs s'obtiennent en effectuant le produit des colonnes des facteurs

correspondants. La matrice du modèle est donc constituée de N lignes représentant les N essais et de p colonnes correspondant au nombre de coefficients à estimer dans le modèle. L'estimation des coefficients du modèle revient à résoudre un système de N équations à p inconnues. Ce système ne peut pas être résolu simplement car le nombre d'équations est inférieur au nombre d'inconnus. La résolution ne peut être menée à bien qu'avec la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme des carrés des résidus. On obtient ainsi les estimations des coefficients sous la forme matricielle (Eq II. 11) [156] :

$$\hat{B} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq II. 11})$$

où \hat{B} est le vecteur des coefficients estimés, X est la matrice du modèle, X^T est la transposée de X et Y est le vecteur des réponses observées. Les matrices $(X^T X)$ et $(X^T X)^{-1}$ portent respectivement les noms de matrice d'information et matrice de dispersion.

II.2.9.1.2. Analyses statistiques

Le modèle mathématique obtenu ne peut pas être directement utilisé sans vérifier s'il représente correctement la réponse dans le domaine expérimental choisi. Il est donc important de vérifier sa qualité (descriptive et prédictive) et sa validation (analyse de variance).

- **Coefficient de détermination (R^2)**

L'analyse des coefficients de détermination R^2 entre les réponses prédites et les réponses expérimentales est très importante car elles permettent de mesurer la qualité des modèles [157]. En effet, le coefficient de détermination R^2 reflète la contribution du modèle dans la restitution de la variation des réponses observées [136] et se définit comme étant la somme des carrés des écarts dû au modèle ou la liaison (SC_{EL}) divisée par la somme totale des carrés des écarts (STCE).

STCE est la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais et leur moyenne. Elle s'exprime selon la formule (Eq II.12)

$$STCE = \sum_1^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{Eq II. 12})$$

Cette quantité peut être décomposée en une somme de deux termes SC_{EL} et SC_{ER}. Le premier terme (SC_{EL}) traduit la variation des réponses prédites par le modèle autour de leur moyenne (Eq II. 13) :

$$SCEL = \sum_1^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{Eq II. 13})$$

Le second terme (SCER) traduit la somme des carrés des résidus du modèle exprimé selon la formule (Eq II.14) :

$$SCER = \sum_1^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2 \quad (\text{Eq II. 14})$$

où Y_i est les réponses observées lors de la réalisation des expériences, \hat{Y}_i est la réponse estimée à l'aide du modèle et \bar{Y} est la moyenne des réponses observées.

A partir de ces considérations, le coefficient de détermination (R^2) s'exprime selon la formule suivante (Eq II. 15) :

$$R^2 = \frac{SCEL}{STCE} \quad (\text{Eq II. 15})$$

Le coefficient de détermination prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle est meilleur et permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. Cependant s'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

Lorsque le coefficient de détermination est égal à 1, on a recours au coefficient de détermination ajusté (R_a^2) pour décrire la qualité du modèle qui s'exprime selon l'équation suivante (Eq II. 16) :

$$R_a^2 = 1 - \frac{SCER/v_R}{STCE/v_T} \quad (\text{Eq II. 16})$$

La qualité descriptive du modèle est aussi obtenue graphiquement en représentant les réponses calculées par le modèle en fonction des réponses observées. Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$ alors la qualité descriptive du modèle est bonne.

- **Analyse de variance (ANOVA)**

L'ANOVA est un outil puissant pour montrer la significativité d'un modèle. Elle consiste à rechercher les sources de variation des réponses en faisant intervenir la différence entre les réponses du plan d'expérience et leur moyenne [132]. L'ensemble de l'analyse de la variance est donné dans le **Tableau 12**. Il présente 5 colonnes (source de variation, somme des carrés, degrés de liberté, carré moyen, valeurs de Fisher et valeurs de probabilité) et 6 lignes (titres, l'écart dû à la liaison, l'écart des résidus, l'écart d'ajustement, l'erreur pure et l'écart total). En se référant aux données du tableau, deux méthodes sont utilisées pour montrer la significativité du modèle à travers le test de Fischer : le test de significativité globale du modèle par rapport

au résidu (Test F_1) et la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur pure expérimentale (Test F_2).

Tableau 12 : Table de l'ANOVA

Sources de variation	Sommes des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	P-value
Ecart dû à la liaison	SCEL	$\nu_L = p - 1$	$SCEL/\nu_L$	F_1	P_1
Ecart des résidus	SCER	$\nu_R = n - p$	$SCER/\nu_R$		
Ecart d'ajustement	SCEA	$\nu_A = \nu_R - \nu_E$	$SCEA/\nu_A$	F_2	P_2
Erreur expérimentale	SCEE	$\nu_E = n_0 - 1$	$SCEE/\nu_E$		
Ecart total	STCE	$\nu_T = n - 1$	$STCE/\nu_T$		

- **Significativité globale du modèle**

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences. Cela est possible en comparant les carrés moyens des écarts dus à la régression à celui des écarts des résidus. Pour ce faire, on calcule le rapport suivant (Eq II. 17) :

$$F_1 = \frac{SCEL/\nu_L}{SCER/\nu_R} \quad (\text{Eq II. 17})$$

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher (F_{α, ν_L, ν_R}) au niveau de confiance α pour que le modèle postulé soit significatif. Dans ce cas, les variations des réponses mesurées ne sont pas aléatoires mais sont dues aux variations des facteurs [132]. En d'autres termes, les variations des réponses sont expliquées par le modèle.

- **Analyse du manque d'ajustement**

L'analyse du manque d'ajustement (lack of fit en anglais) permet d'évaluer l'adéquation des modèles en comparant l'erreur résiduelle à l'erreur pure de réplication [158].

Pour l'analyse du manque d'ajustement, le rapport F_2 est défini par la formule (Eq II. 20) :

$$F_2 = \frac{SCEA/\nu_A}{SCEE/\nu_E} \quad (\text{Eq II. 20})$$

La somme des carrés due au manque d'ajustement (SCEA) est la différence entre les termes SCER et SCEE (Eq II. 18) :

$$SCEA = SCER - SCEE \quad (\text{Eq II. 18})$$

Le terme SCEE représente la somme des carrés de l'erreur expérimentale ou erreur pure. Elle traduit l'erreur commise sur les essais au centre du domaine et s'exprime par la formule suivante (Eq II. 19) :

$$SCEE = \sum_1^{n_0} (Y_i^0 - \overline{Y_l^0})^2 \quad (\text{Eq II. 19})$$

où Y_i^0 représente les réponses observées au centre du domaine et $\overline{Y_l^0}$, la moyenne des N_0 essais réalisés au centre du domaine.

Le rapport F_2 doit être inférieur à la valeur critique de Fisher $F_{\alpha, vA, vE}$ pour que le manque d'ajustement ne soit pas significatif.

La valeur de P (p-value) est aussi une statistique très importante dans le tableau de l'analyse de la variance. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 et donne la probabilité pour que le modèle ou le manque d'ajustement ne soit pas significatif. C'est la valeur de F qui permet de calculer les p-values car plus le F de Fisher est élevé plus la probabilité est faible. Lorsque la p-value est inférieure à 0,05, on conclut que l'effet est significatif.

II.2.9.2. Critères d'optimisation des réponses

Lorsque le chercheur est sûr que le modèle postulé est de bonne qualité et valide, l'étape finale consiste à rechercher les conditions optimales du processus étudié. Lorsqu'une seule réponse est analysée, les conditions optimales s'obtiennent par l'annulation des dérivées partielles du modèle [148] sous la contrainte d'avoir des solutions qui se trouvent dans le domaine expérimental choisi. Des conditions optimales peuvent être obtenues en posant certaines contraintes sur certains facteurs pour obtenir la réponse désirée. Lorsque plusieurs réponses sont liées à un processus, il est peu probable que les conditions optimales obtenues pour chaque réponse soient identiques. La détermination rigoureuse des conditions optimales amène l'expérimentateur à faire des compromis en introduisant la notion de désirabilité [132]. Cette notion a été introduite par E.C. Harrington en 1965 puis a été développée par la suite par Derringer *et al.* [159]. Depuis lors, elle a été largement appliquée dans l'optimisation des processus impliquant plusieurs réponses dans différents domaines. Dans cette méthode, chaque ensemble de réponses est transformé en valeurs sans dimension appelées fonction de désirabilités individuelles (d_i) [160]. Cette fonction de désirabilité individuelle est comprise entre 0 et 1 correspondant respectivement à une satisfaction maximale et à un refus complet [132]. Dans le cas de la maximisation d'une réponse Y , la fonction de désirabilité individuelle s'écrit selon la formule suivante (Eq II. 21) [161] :

$$d = \begin{cases} 0, & \text{si } Y \leq Y^{\min} \\ \left(\frac{Y - Y^{\min}}{Y^{\max} - Y^{\min}} \right) & \text{si } Y^{\min} \leq Y \leq Y^{\max} \\ 1, & \text{si } Y \geq Y^{\max} \end{cases} \quad (\text{Eq II. 21})$$

Dans le cas contraire, lorsque la réponse Y doit être minimisée, la fonction de désirabilité individuelle est donnée par la formule suivante (Eq II. 22) :

$$d = \begin{cases} 1, & \text{si } Y \leq Y^{\min} \\ \left(\frac{Y - Y^{\max}}{Y^{\min} - Y^{\max}} \right) & \text{si } Y^{\min} \leq Y \leq Y^{\max} \\ 0, & \text{si } Y \geq Y^{\max} \end{cases} \quad (\text{Eq II. 22})$$

La désirabilité globale D prend en compte à la fois les exigences sur toutes les réponses. Elle est obtenue à partir de la moyenne géométrique des désirabilités individuelles dont les facteurs de pondération permettent de moduler l'importance accordée à chacune des réponses Y_i . La désirabilité globale D s'exprime selon l'équation (Eq II. 23) [160] :

$$D = \left[\prod_{i=1}^n d_i^{W_i} \right]^{\frac{1}{\sum W_i}} \quad (\text{Eq II. 23})$$

où n est le nombre de réponses à optimiser, d_i est la désirabilité individuelle et W_i est le facteur de pondération.

Le logiciel NemrodW (Design- NemrodW, version 9901 Française LPRAI - Marseille Inc., France) a été utilisé pour exécuter ces calculs fastidieux. Il a servi pour calculer les coefficients des modèles mathématiques, l'analyse de la variance (ANOVA), l'écart type ou l'erreur expérimentale. Il a aussi servi pour tracer les courbes de surface de réponse et les courbes d'isoreponse et pour optimiser les conditions de traitement.

Conclusion partielle

Cette section a permis de décrire le matériel et la méthodologie utilisés pour atteindre les résultats. Les plans d'expériences ont été utilisés pour étudier l'effet des paramètres importants sur un certain nombre de variables dépendantes : le taux d'abattement, la masse des boues produites et le coût du traitement. Avec le traitement des nitrates, le principal sous-produit qu'est l'ammonium est modélisée. De même les protocoles expérimentaux adoptés pour l'élimination des phosphates et des nitrates ainsi que les méthodes de dosages des polluants ont été exposés. Enfin, les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures ont été décrits.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. TRAITEMENT INDIVIDUEL DES ORTHOPHOSPHATES EN MILIEU AQUEUX SYNTHETIQUE

Cette partie du travail présente les résultats de l'étude des effets principaux et d'interaction des paramètres opératoires obtenus avec le plan factoriel complet (PFC). Ensuite, les résultats relatifs à la modélisation et la recherche des conditions optimales de traitement par la MSR basée sur le PCC ont été exposés. L'effet d'autres facteurs est également étudié afin d'améliorer les conditions optimales obtenues avec les plans d'expériences.

III.1.1. RESULTATS DU PLAN FACTORIEL COMPLET

Les quatre principaux paramètres étudiés ont été numérotés comme suite : l'intensité de courant (U_1), la concentration initiale des orthophosphates (U_2), le pH initial de la solution (U_3) et le temps d'électrolyse (U_4). Leurs effets portent sur l'efficacité d'élimination des orthophosphates et des masses des boues produites représentant les résultats des expériences. Après la réalisation des essais du plan d'expérimentation, les différents résultats des deux types d'électrodes sont exposés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Récapitulatif des résultats du PFC

Essai N°	Plan d'expérimentation				Réponses			
					Electrodes en Aluminium		Electrodes en Fer	
	U_1 (A)	U_2 (mg.L ⁻¹)	U_3	U_4 (min)	Abattement (%)	Masse de boue (g)	Abattement (%)	Masse de boue (g)
1	0,5	30	4	30	100	0,21	70	0,31
2	1,0	30	4	30	100	1,00	80	0,53
3	0,5	60	4	30	72,5	0,28	50	0,37
4	1,0	60	4	30	85	1,03	57,50	0,88
5	0,5	30	8	30	86,67	0,53	30	0,33
6	1,0	30	8	30	95	0,74	50	0,72
7	0,5	60	8	30	43,33	0,12	29,17	0,36
8	1,0	60	8	30	83,33	0,30	37,50	0,73
9	0,5	30	4	70	100	1,34	76,67	0,79
10	1,0	30	4	70	100	0,47	75	1,60
11	0,5	60	4	70	91,67	1,13	56,67	0,85
12	1,0	60	4	70	99,83	1,36	63,33	1,68
13	0,5	30	8	70	100	1,28	56,67	0,78
14	1,0	30	8	70	100	2,91	66,67	1,58
15	0,5	60	8	70	77,5	0,70	48,33	0,83
16	1,0	60	8	70	90,83	1,71	68,33	1,60
Ecart-types des réponses					5,427	0,7	4,255	0,484

A l'analyse du **Tableau 13**, une grande variation des réponses est observée. Sous différentes conditions expérimentales, les taux d'abattement varient de façon dispersée de 43,33

à 100% avec des masses de boue variant de 0,21 à 2,91 g lorsqu'on utilise des électrodes en aluminium. Les écart-types sur la variation des taux d'abattement et de la masse des boues sont respectivement de 5,427 et 0,70. Avec les électrodes en fer, les taux varient entre 29,17 et 76,67% et les masses de boues de 0,31 à 1,68 g avec des écart-types respectifs de 4,255 et 0,484. La variabilité des résultats observés, confirmée par les valeurs élevées des écart-types, montre qu'au moins un facteur influence les différentes réponses dans le domaine d'étude. Elle vient confirmer la pertinence du choix du domaine. Pour comprendre l'effet des facteurs sur les réponses, il est indéniable d'estimer les coefficients liés à ceux-ci.

III.1.1.1. Modélisation des réponses relatives aux taux d'abattement des orthophosphates

III.1.1.1.1. Estimation et analyses statistiques des coefficients des effets

Afin d'étudier l'effet des facteurs dans le domaine expérimental, les valeurs des coefficients des modèles de premier degré ont été estimées à l'aide du logiciel NemrodW. Les coefficients des modèles et leurs écart-types σ ainsi que les coefficients de détermination R^2 sont consignés dans le **Tableau 14**.

Les coefficients de détermination des modèles (0,957 pour l'aluminium et 0,976 pour le fer) sont des valeurs très proches de 1, ce qui signifie que les réponses enregistrées sont donc bien adaptées aux modèles polynomiaux [138]. Un test de significativité des coefficients a été effectué stipulant qu'un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure au double de son écart-type, soit 2,714 ($2 \times 1,357$) pour l'aluminium et 2,128 ($2 \times 1,064$) pour le fer. Ainsi, les taux d'abattement obtenus avec les deux types d'électrodes (aluminium et fer) sont significativement influencés par les quatre facteurs que sont l'intensité de courant (U_1), la concentration initiale des orthophosphates (U_2), le pH initial de la solution (U_3) et le temps d'électrolyse (U_4). Par ailleurs, les interactions des facteurs influençant l'abattement des phosphates sont X_1X_2 (intensité de courant – concentration initiale des phosphates) et X_2X_4 (concentration initiale – temps) lorsque des électrodes en aluminium sont utilisées. Par contre, avec les électrodes en fer, ce sont les interactions X_1X_3 (intensité de courant - pH), X_2X_3 (concentration initiale - pH) et X_3X_4 (pH-temps) qui sont influents. Les coefficients significatifs sont mis en gras dans le **Tableau 14**.

Les valeurs moyennes des taux d'abattement des 16 essais obtenues avec les électrodes en aluminium et le fer sont données par le coefficient b_0 . Elles valent 89,104 % et 57,24%

respectivement pour l'aluminium et le fer. Les électrodes en aluminium éliminent les polluants plus que le fer.

Tableau 14 : Estimation des coefficients et statistiques des modèles du PFC relatifs aux taux d'abattement des phosphates

Noms	Aluminium		Fer	
	Valeurs	Significativité	Valeurs	Significativité
Effet moyen (b_0)	89,104	S	57,24	S
Courant (b_1)	5,145	S	5,051	S
Concentration (b_2)	-8,605	S	-5,886	S
pH (b_3)	-4,521	S	-8,906	S
Temps (b_4)	5,875	S	6,719	S
Interaction X_1X_2 (b_{12})	4,104	S	0,26	NS
Interaction X_1X_3 (b_{13})	2,562	NS	2,24	S
Interaction X_2X_3 (b_{23})	-2,23	NS	3,385	S
Interaction X_1X_4 (b_{14})	-2,459	NS	-0,678	NS
Interaction X_2X_4 (b_{24})	3,584	S	1,092	NS
Interaction X_3X_4 (b_{34})	1,625	NS	4,947	S
2 fois l'écart-type (2σ)		2,714		2,128
Coefficient de détermination (R^2)		0,957		0,976

S : significatif ; NS : non significatif

III.1.1.1.2. Etude comparative des contributions des facteurs et de leurs interactions des deux types d'électrodes

Le test de significativité des coefficients permet de connaître les facteurs qui influencent le processus étudié. Cependant, une classification ou une hiérarchisation de ces facteurs influents est importante. Le diagramme de Pareto est l'outil parfait pour cette démarche car il permet d'estimer le poids relatif de chacun des paramètres par rapport à l'ensemble par le calcul des contributions relatives P_i (Eq II. 9). La **Figure 11** présente le diagramme de Pareto des effets principaux des facteurs et de leurs interactions sur le taux d'élimination des phosphates obtenu avec les deux types d'électrodes.

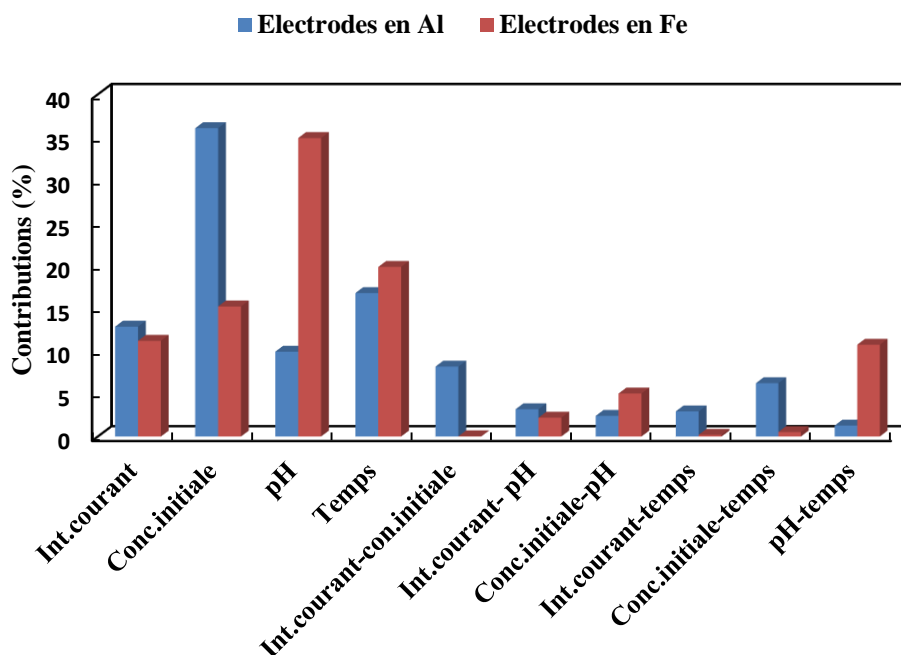


Figure 11 : Diagramme de Pareto des effets des facteurs et de leurs interactions

Concernant les taux d'élimination obtenus avec les électrodes en aluminium, les valeurs des contributions sont de 12,88%, 36,05%, 9,95% et 16,80% respectivement pour l'intensité de courant (X_1), la concentration initiale en phosphates (X_2), le pH initial (X_3) et le temps d'électrolyse (X_4). Ces mêmes facteurs principaux, pris dans le même ordre que précédemment, contribuent à hauteur de 11,22%, 15,24%, 34,89% et 19,86% pour ce qui est du taux d'élimination obtenu avec les électrodes en fer. Les quatre principaux facteurs que sont l'intensité de courant (X_1), la concentration initiale en phosphate (X_2), le pH initial (X_3) et le temps d'électrolyse (X_4) ont des fortes contributions sur les taux d'abattement quel que soit le type d'électrode. Cependant pour un facteur donné, les contributions varient d'un type d'électrode à l'autre. L'intensité de courant (X_1) et la concentration initiale des phosphates (X_2) influencent plus l'élimination des phosphates avec les électrodes en aluminium par rapport aux électrodes en fer. Par contre, les facteurs principaux relatifs au pH et au temps contribuent plus à l'élimination des phosphates avec les électrodes en fer par rapport à celles en aluminium. En se focalisant sur les interactions dont les effets sont significatifs, l'on constate que les interactions X_1X_2 et X_2X_4 contribuent respectivement pour 8,20% et 6,25% lorsqu'on utilise des électrodes en aluminium. En revanche, pour les électrodes en fer, les interactions significatives X_1X_3 , X_2X_3 et X_3X_4 , contribuent respectivement pour 2,2%, 5,04% et 10,76%. Les effets significatifs ont une contribution cumulative de 90,13% et 99,21%, respectivement avec les électrodes d'aluminium et de fer. Cela signifie qu'une faible contribution est donc

attribuée aux effets non significatifs, environs 9,87% et 0,79%, respectivement pour l'aluminium et le fer.

III.1.1.1.3. Effet de l'intensité de courant et du temps de traitement

En ce qui concerne l'influence des paramètres, on voit que l'intensité du courant influence positivement l'élimination des phosphates ($b_1 = 5,145$ pour l'aluminium et $b_1 = 5,051$ pour le fer) (**Tableau 14**). Le taux d'élimination augmente en moyenne de 10,29% ($2 \times 5,145$) pour l'aluminium et 10,102% ($2 \times 5,051$) pour le fer lorsque l'intensité du courant passe de 0,5 à 1 A. L'effet du temps d'électrolyse pour les deux types d'électrode est aussi positif ($b_4 = +5,875$ pour l'aluminium et $b_4 = +6,719$ pour le fer) (**Tableau 14**). L'augmentation de la durée de l'électrolyse contribue à augmenter le taux d'élimination des phosphates. Pour les électrodes en aluminium et en fer, les pourcentages d'élimination augmentent respectivement de 11,75% ($2 \times 5,875$) et de 13,438% ($2 \times 6,719$) pour l'augmentation de la durée d'électrolyse de 30 à 70 min. Les effets positifs du courant électrique et du temps d'électrolyse obtenus avec le plan factoriel complet concordent avec plusieurs résultats de la littérature [3,39,40,116–118]. Ces résultats s'expliquent par le fait que l'intensité de courant et le temps de traitement déterminent la quantité de cations métalliques (coagulants) injectée dans le milieu aqueux selon la loi de Faraday [162]. Ainsi, lorsque l'intensité du courant (ou le temps) augmente, la quantité de cations métalliques dissous dans la solution augmente. Ces derniers précipiteraient avec les ions hydroxydes pour former une grande quantité d'hydroxydes métalliques $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui adsorbent une grande quantité de phosphates sur leurs surfaces [40]. Les cations métalliques générés qui sont encore libres peuvent également précipiter directement les ions phosphates sous forme des phosphates métalliques (FePO_4 et AlPO_4). Ces deux mécanismes sont responsables de l'élimination des phosphates dans l'eau [3,84]. Les différents floccs formés peuvent être éliminés de l'eau par décantation. De plus, avec un courant électrique plus élevé, la production rapide de petites bulles d'hydrogène facilite la flottation et l'élimination des polluants piégés par les floccs [37].

III.1.1.1.4. Effet de la concentration initiale des orthophosphates

La concentration initiale en orthophosphates a un effet négatif ($b_2 = -8,605$ pour l'aluminium et $b_2 = -5,886$ pour le fer) (**Tableau 14**). Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des phosphates entraîne une diminution de l'efficacité. Pour une charge initiale de phosphates augmentant de 30 à 60 mg.L⁻¹, le taux d'abattement diminue de 17,21%

(2 x 8,605) pour un traitement avec des électrodes d'aluminium et de 11,772% (2 x 5.886) lorsque le fer est utilisé comme électrodes. Travaillant dans des conditions différentes, ce résultat a été également obtenu par Irdemez *et al.* [39] et par Hashim *et al.* [163]. Ce résultat est dû au fait qu'avec l'intensité de courant, le pH et la durée fixés, les quantités de cations métalliques ainsi que celle d'hydroxydes métalliques seraient également définies et insuffisantes pour précipiter ou coaguler ce nombre croissant d'ions phosphates [119].

III.1.1.1.5. Effet du pH initial de la solution

Le coefficient du pH est $b_3 = -4,521$ pour l'aluminium et $b_3 = -8,906$ pour le fer (Tableau 14). L'augmentation du pH initial de la solution contribue à diminuer le taux d'élimination des phosphates car les signes des coefficients sont négatifs. Le taux diminue en moyenne de 9,042% (2 x 4,521) pour l'aluminium et de 17,812% (2 x 8,906) pour le fer lorsque le pH évolue de 4 à 8. L'élimination des phosphates par EC repose principalement sur deux mécanismes qui sont l'adsorption à la surface des hydroxydes métalliques et la précipitation (y compris la coprécipitation). La prédominance et la solubilité de ces différentes formes coagulantes d'aluminium ou de fer dépendent du pH du milieu aqueux. C'est pourquoi le pH est l'un des facteurs importants affectant la performance du processus d'électrocoagulation. En effet, les cations Al^{3+} et Fe^{3+} sont dominants à pH acide, la grande quantité de cations métalliques précipiterait les ions phosphates sous forme de $AlPO_4$ et $FePO_4$, ce qui permet d'expliquer l'efficacité élevée du procédé à des valeurs de pH acides. Lorsque le pH augmente, la solubilité des différents précipités $AlPO_4$, $FePO_4$, $Al(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$ augmente également, leur formation diminue, ce qui expliquerait la diminution de l'efficacité [37]. De plus, à pH acide, la surface des hydroxydes a une charge positive nette et l'adsorption des phosphates anioniques est renforcée par l'attraction coulombienne. Cependant, à un pH plus élevé (basique), la surface des hydroxydes a une charge négative et tendrait à repousser les phosphates anioniques dans la solution [118,121], d'où la diminution de l'efficacité à des valeurs de pH basiques.

III.1.1.1.6. Effet des interactions entre les facteurs

Un des avantages de la méthodologie des plans d'expériences par rapport à la méthode traditionnelle, c'est de mettre en évidence les interactions entre les facteurs. Ces interactions sont susceptibles d'influencer la réponse étudiée. Dans cette étude, la significativité des

coefficients d'interaction varie en fonction du type d'électrode. C'est pourquoi l'étude des effets d'interaction sera faite de façon séparée avec les deux types d'électrodes.

- **Electrodes en aluminium**

Les interactions X_1X_2 (intensité de courant - concentration initiale) et X_2X_4 (concentration initiale - temps) ont des effets non négligeables lorsqu'on utilise les électrodes en aluminium ($b_{12} = 4,104$ et $b_{24} = 3,584$) (**Tableau 14**). Les coefficients positifs signifient qu'elles ont un effet positif sur la réponse étudiée. Les coefficients des interactions permettent certes de quantifier les effets associés, mais ils n'expliquent pas concrètement de quelle manière s'opère leur influence sur la réponse étudiée. Les interprétations des interactions peuvent être facilitées par les graphes d'interaction (**Figures 12 et 13**).

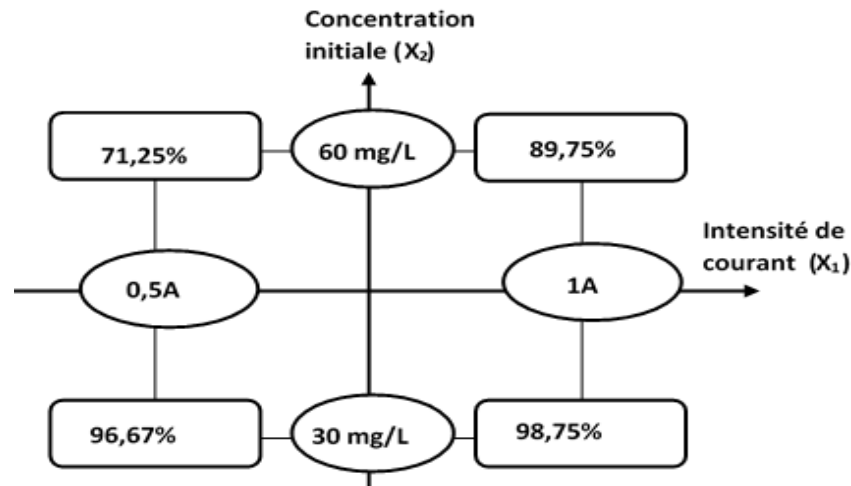


Figure 12 : Interaction X_1X_2 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en aluminium selon le PFC

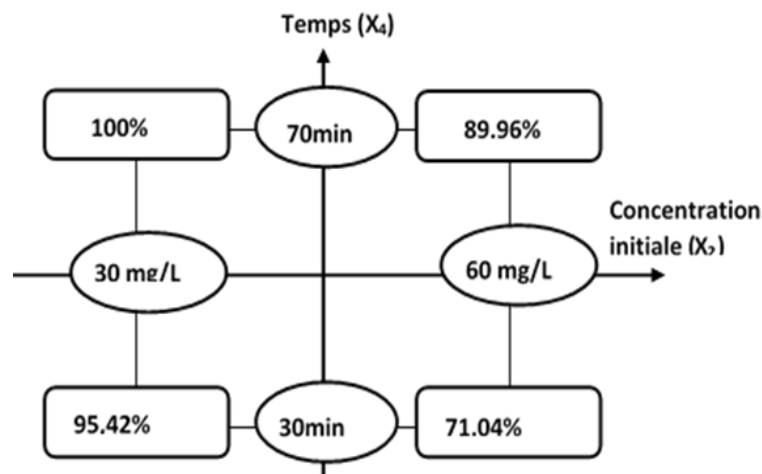


Figure 13 : Interaction X_2X_4 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en aluminium selon le PFC

Un graphe d'interaction est obtenu par la combinaison des niveaux de deux facteurs sur les sommets d'un carré. Considérons par exemple l'interaction entre l'intensité de courant et la concentration initiale (**Figure 12**). Pour une intensité de courant de 0,5 A appliquée sur une eau de 30 mg/L, on obtient un taux d'élimination de 96,67%.

D'après la **Figure 12**, lorsque la concentration initiale (X_2) est fixée au niveau le plus bas (30 mg/L), l'intensité du courant, évoluant de 0,5 à 1 A, a une influence négligeable sur l'élimination des phosphates. Le taux d'abattement augmente de 96,67 à 98,75% (un gain de 2,08 %). Par contre, sur une eau de concentration fixée au niveau le plus élevé (60 mg/L), le rendement augmente de 71,25 à 89,75% (un gain de 18,49%) lorsqu'on augmente l'intensité de courant dans le même domaine que précédemment.

La **Figure 13** illustre l'interaction X_2X_4 et l'interprétation est analogue à celle présentée pour l'interaction X_1X_2 . En fixant la durée de traitement à son niveau bas (30 min), le taux d'élimination diminue de 95,42 à 71,04% (une perte de 24,38%) pour des concentrations évoluant de 30 à 60 mg/L. Pour le temps fixé au niveau haut, le taux diminue faiblement de 100 à 89,96% (une perte de 10,04%) lorsque la concentration initiale évolue de 30 à 60 mg/L.

- **Électrodes en fer**

Avec les électrodes en fer, les interactions X_1X_3 (intensité de courant et pH), X_2X_3 (concentration initiale et pH) et X_3X_4 (pH et temps) sont significatives et sont représentées respectivement sur les **Figures 14, 15 et 16**.

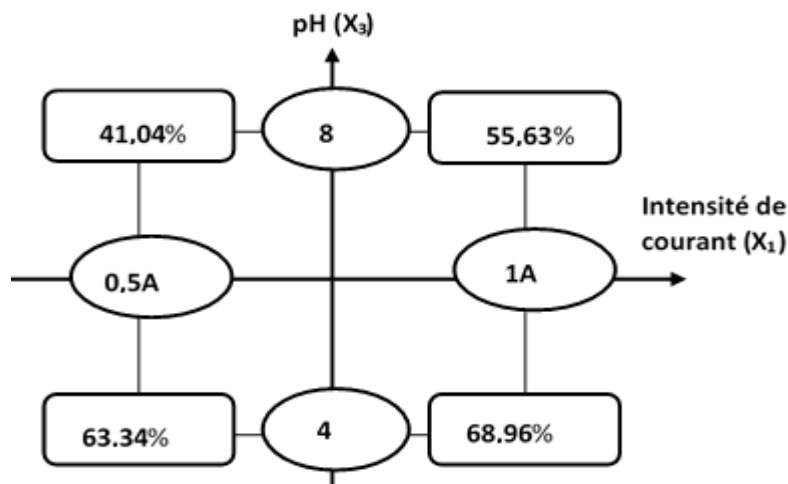


Figure 14 : Interaction X_1X_3 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC

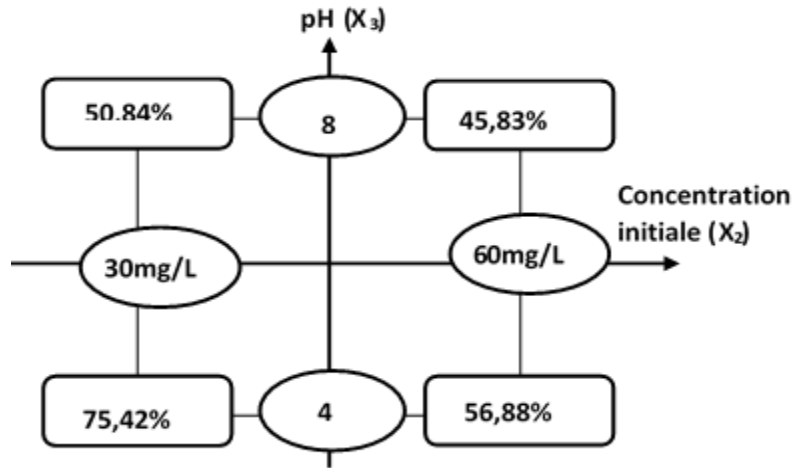


Figure 15 : Interaction X_2X_3 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC

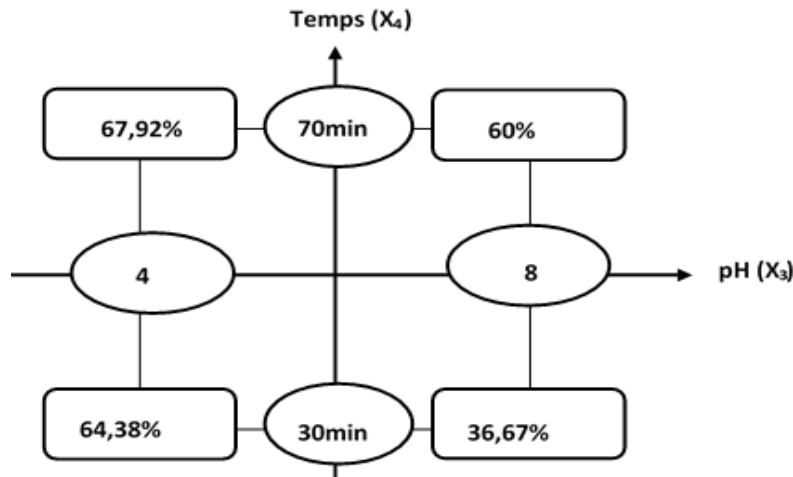


Figure 16 : Interaction X_3X_4 sur les taux d'élimination des phosphates obtenus avec des électrodes en fer selon le PFC

Avec les interactions X_1X_3 (**Figure 14**), lorsque le pH (variable X_3) est fixé au niveau le plus bas (pH 4), l'augmentation de l'intensité de courant (de 0,5 à 1 A) a une influence faible sur la réponse. Le taux moyen d'élimination des phosphates augmente seulement de 63,34 à 68,96% (une augmentation de 5,62%). Cependant, pour un pH initial fixé au niveau haut (pH 8), le taux est passé de 41,04 à 55,63% (une augmentation de 15,59%). L'effet de l'intensité de courant n'est pas constant, elle dépend du pH.

L'interaction X_2X_3 (**Figure 15**) montre que lorsque le pH est à son niveau bas (pH 4), l'augmentation de la concentration initiale de la solution (de 30 à 60 mg/L) entraîne une diminution du taux d'élimination des phosphates de 75,42 à 56,88% (une diminution de 18,54%). Pour un pH fixé au niveau haut (pH 8), le taux est passé de seulement 50,84 à 45,83%. L'effet de la concentration dépend aussi du pH et l'effet est favorable pour des pH plus faibles.

Nous terminons par les interactions X_3X_4 (**Figure 16**). Lorsque le pH est à son niveau bas (pH 4), le temps de traitement, évoluant de 30 à 70 min, entraîne une augmentation du taux d'élimination des phosphates de 64,38 à 67,92% (une augmentation seulement de 3,54%). Pour un pH fixé au niveau haut (pH 8), le taux est passé de 36,67 à 60% pour le même intervalle de temps. L'effet de la concentration dépend aussi du pH et est favorable pour des pH plus faibles.

III.1.1.1.7 Evolution du pH de l'eau

La valeur du pH de chaque solution après traitement est comparée avec la valeur initiale. La **Figure 17** montre le pH final pour différents pH initiaux pour les électrodes en Al et Fe.

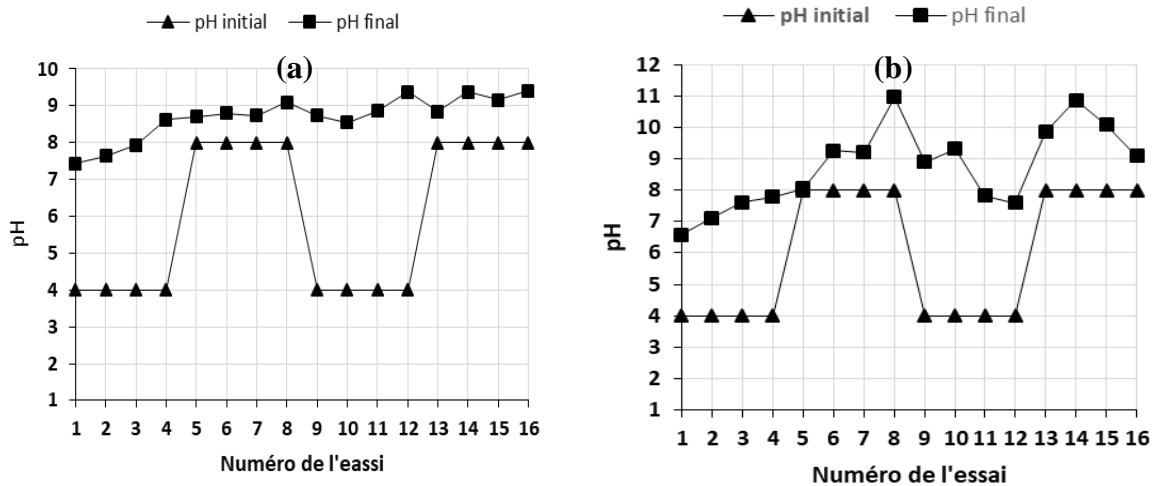


Figure 17 : Evolution du pH initial : (a) électrodes en aluminium et (b) électrodes en fer

Au cours du processus d'électrocoagulation, le pH final de l'effluent augmente significativement. Les valeurs finales des pHs oscillent entre 7,5 et 9,5 avec l'aluminium et entre 6,6 et 11 avec le fer pour des pH initiaux compris entre 4 et 8. Le caractère basique des eaux traitées est attribué aux ions hydroxydes qui sont produits suite à la réduction de l'eau au niveau de la cathode [102,106]. Il est aussi important de noter que l'augmentation du pH est importante et brusque lorsque le pH de l'effluent est acide, mais par contre croît faiblement lorsque le pH initial est basique. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à des pH faibles, l'élimination des ions orthophosphates est obtenue principalement par précipitation sous forme $AlPO_4$ ou $FePO_4$, les ions hydroxydes libres participeraient à l'augmentation du pH. Pour des effluents basiques, une bonne partie des ions hydroxydes participeraient à la formation des hydroxydes métalliques $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ puis aux espèces monomériques anioniques $Al(OH)_4^-$ ou $Fe(OH)_4^-$ stabilisant le pH des eaux traitées à des valeurs basiques. Ces espèces

sont solubles et chargés négativement, ce qui est défavorable à une coagulation des orthophosphates.

III.1.1.1.8 Comparaison de l'efficacité des deux types d'électrodes

Les résultats de la **Figure 18** permettent de comparer les performances des deux types d'électrodes. La figure révèle que des taux d'élimination de 100 % ont été enregistrés avec l'aluminium (essais 1 ; 2 ; 9 ; 10 ; 13 et 14) alors qu'avec les électrodes en fer le plus fort taux d'élimination est de 80% (essais 2). En comparant les différents résultats obtenus avec les deux types d'électrode opérés dans les mêmes conditions, on obtient toujours des taux d'élimination en phosphates supérieurs lorsque des électrodes en aluminium sont utilisées. Ces différents résultats permettent de conclure que les électrodes en aluminium sont plus efficaces que celles en fer. Des résultats similaires ont été également rapportés dans la littérature [38,39,84]. Selon Behbahani *et al.* [38], cela est probablement dû à la capacité d'adsorption des hydroxydes d'aluminium supérieure que les hydroxydes de fer. Par ailleurs, Lacasa *et al.* [84] ont montré qu'avec les électrodes de fer, l'élimination des phosphates se fait principalement par adsorption sur les hydroxydes de fer alors qu'avec les électrodes en aluminium, l'élimination est due à l'action conjuguée de la précipitation directe et de l'adsorption sur les hydroxydes d'aluminium. Cela pourrait expliquer les performances supérieures des électrodes en aluminium.

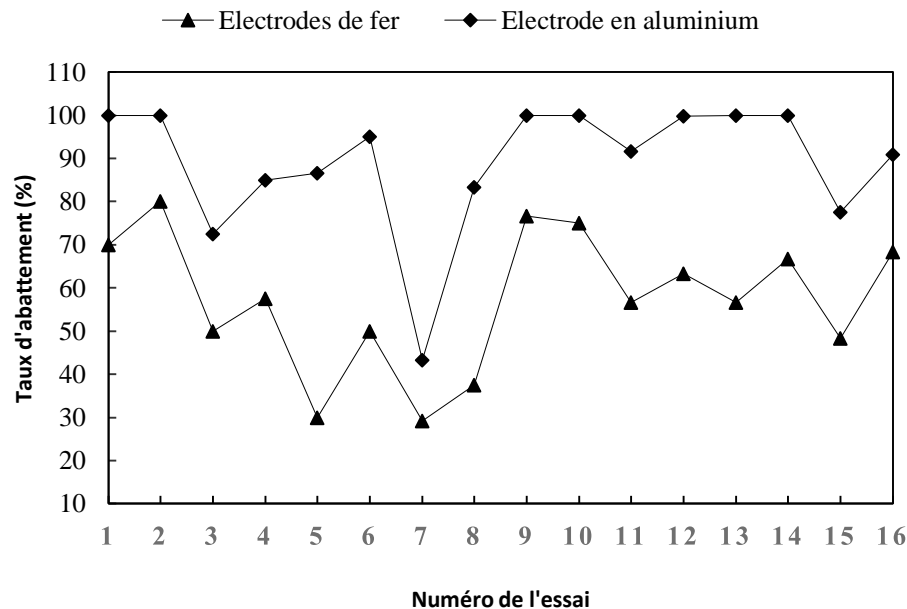


Figure 18 : Comparaison des taux d'abattement obtenus avec les deux types d'électrodes

III.1.1.2 Modélisation des réponses relatives aux masses de boues

III.1.1.2.1. Application aux électrodes en aluminium

Les résultats du **Tableau 13** permettent d'estimer les effets des facteurs sur les productions de boues. Les coefficients des facteurs principaux et des interactions sont inscrits dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 : Estimation des coefficients des modèles du PFC relatifs aux masses des boues obtenues avec les électrodes en aluminium

Noms	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{14}	b_{24}	b_{34}
Valeurs	0,94	0,246	0,116	0,092	0,418	0,026	0,133	-0,213	0,004	-0,022	0,196
Ecart-type (σ) = 0,1428											
Coefficient de détermination (R^2) = 0,766											

A partir des données du tableau, il apparaît que les valeurs de l'écart-type commun des coefficients et du coefficient de corrélation générées par le logiciel NemrodW valent respectivement $\sigma = 0,1482$ et $R^2 = 0,766$. Chaque coefficient, comparé au double de l'écart-type ($2\sigma = 0,2964$) permet de connaître ceux qui sont significatifs ou pas. Les résultats révèlent que parmi les facteurs étudiés, seul le temps d'électrolyse a un effet très significatif sur les masses des boues produites. Quant aux d'interaction, aucune d'entre elle n'est significativement différente de zéro. La faible valeur du coefficient de détermination montre que la linéarité entre les facteurs est faible dans le domaine expérimental soumis à notre étude. La réponse « masse de boue » présente de fortes courbures dans la modélisation des variables indépendantes. Il serait intéressant d'ajouter des plans axiaux et des plans au centre au plan factoriel complet exécuté. Cependant, nous pouvons interpréter le coefficient significatif. Son signe positif ($b_4 = 0,418$) (**Tableau 15**) signifie que l'augmentation du temps d'électrolyse entraîne une production importante de résidus métalliques (flocs). En effet, la masse de boue augmente de 0,84 g ($2 \times 0,418$) lorsque le temps de traitement augmente de 30 à 70 min.

III.1.1.2.2. Application aux électrodes en fer

Le **Tableau 16** met en évidence les coefficients principaux des effets des facteurs et des interactions de la réponse « masse des boues produites » au cours des traitements des phosphates avec les électrodes en fer.

Tableau 16 : Estimation des coefficients des modèles du PFC relatifs aux masses des boues obtenues avec les électrodes en fer

Noms	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{14}	b_{24}	b_{34}
Valeurs	0,87	0,294	0,041	-0,005	0,343	0,016	0,003	-0,028	0,108	-0,015	-0,011
Ecart-type (σ) = 0,0171											
Coefficient de détermination (R^2) = 0,933											

Il ressort que l'intensité de courant ($b_1 = 0,294$), la concentration initiale d'orthophosphates ($b_2 = 0,041$) et le temps d'électrolyse ($b_4 = 0,343$) ont des effets très significatifs sur la production des résidus métalliques car les coefficients sont supérieurs au double de l'écart-type des coefficients ($2\sigma = 0,0342$). De fortes interactions entre l'intensité de courant et le temps sont observées ($b_{14} = 0,108$) tandis que les autres interactions sont moins significatives. Les résultats du plan factoriel montrent que l'augmentation des trois paramètres influents (intensité de courant, concentration initiale en phosphates et le temps d'électrolyse) a pour effet d'augmenter les masses des résidus métalliques. Une augmentation de l'intensité de courant, de 0,5 à 1 A, entraîne une augmentation des masses des floccs d'environ 0,588 g ($2 \times 0,294$). Avec le facteur « concentration initiale », on enregistre une augmentation de la production des floccs de 0,082 g ($2 \times 0,041$) lorsqu'elle augmente de 30 à 60 mg/L. Quant au temps de traitement, lorsqu'il augmente de 30 à 70 min, la masse de boue augmente de 0,686 g ($2 \times 0,343$). Un fonctionnement à des courants élevés et des durées plus longues fournissent des concentrations de cations ferreux et ferriques plus importantes, lesquels entraînent la formation d'importantes quantités d'hydroxydes métalliques. Ces hydroxydes constituent pour la plupart les boues du processus d'EC. Par ailleurs plus la quantité d'ions orthophosphates à éliminer est importante, plus ils pourraient être adsorbés à la surface des hydroxydes, d'où l'augmentation de la masse des boues lorsque la concentration initiale des phosphates augmente.

En ce qui concerne les interactions, il n'y a que l'interaction entre l'intensité de courant et le temps qui a une forte influence (voir **Figure 19**). Pour un courant faible de 0,5 A appliqué à la cellule, la masse des floccs augmente de 0,342 à 0,812 g (une augmentation de 0,47 g) pour une durée évoluant de 30 à 70 min alors que pour un courant de 1 A, la masse des floccs augmente de 0,715 à 1,615 g (une augmentation de boue de 0,9 g). Pour la même variation du temps d'électrolyse, l'effet du courant dépend du niveau auquel il se trouve. Pour un niveau bas, la production de boue est faible alors qu'elle est forte pour un niveau haut.

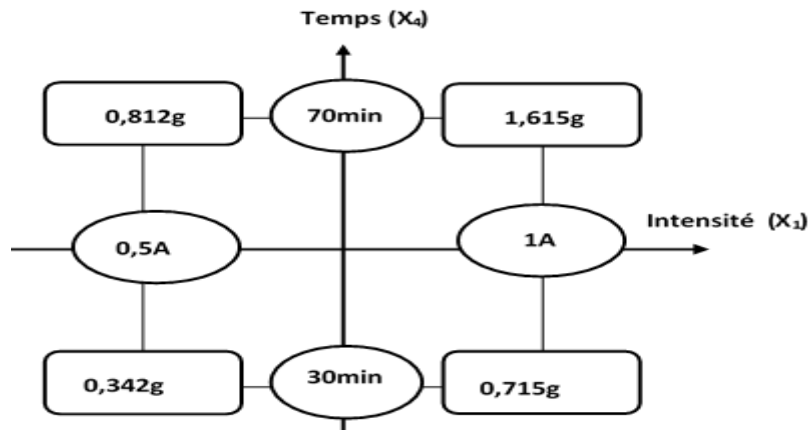


Figure 19 : Interaction X_1X_4 sur les productions de boues obtenues avec des électrodes en fer selon le PFC pendant le traitement des phosphates

Les résultats obtenus avec le PFC sont très intéressants car ils permettent d'étudier les effets des paramètres et de leurs interactions sur les réponses. Il apparaît que le pH et la concentration initiale en phosphates placés à leurs faibles niveaux permettent d'obtenir des taux d'élimination meilleurs alors que pour l'intensité du courant et le temps d'électrolyse, ils doivent être à leurs niveaux les plus élevés pour être favorables. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par certains auteurs qui ont utilisé la méthode traditionnelle. Cependant, ce plan ne peut pas être utilisé pour prédire les réponses et déterminer les conditions optimales du processus [137,138]. Un modèle de second degré serait approprié. Dans ce cas, le plan central composite (PCC) a été utilisé car il représente la suite du PFC.

III.1.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT DES ORTHOPHOSPHATES

III.1.2.1. Modélisation des réponses en fonction des électrodes

L'étude des effets des facteurs a montré que les quatre coefficients des effets principaux des facteurs sont significatifs, ce qui voudrait dire que les quatre facteurs (l'intensité de courant (X_1), la concentration initiale des phosphates (X_2), le pH (X_3) et le temps (X_4)) influencent significativement le taux d'abattement des orthophosphates quel que soit le type d'électrode. Il est donc important de modéliser et d'optimiser le phénomène avec ces quatre paramètres. Dans cette partie du travail, le PCC a été utilisé. Pour constituer la matrice du PCC, la matrice du PFC a été considérée et complétée par huit essais en étoile et sept essais au centre du domaine expérimental. Pour chaque type d'électrodes, un total de 31 essais a été nécessaire pour la modélisation du processus. Les résultats du plan en étoiles et du centre du domaine expérimental sont présentés dans le **Tableau 17**.

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats du plan en étoiles et du centre du domaine

Essai N°	Plan d'expérimentation				Réponses			
					Electrodes en Aluminium		Electrodes en Fer	
	U ₁ (A)	U ₂ (mg.L ⁻¹)	U ₃	U ₄ (min)	Abattement (%)	Masse de boue (g)	Abattement (%)	Masse de boue (g)
17	0,25	45	6	50	81,11	0,28	52,22	0,14
18	1,25	45	6	50	99,91	2,08	55,55	1,38
19	0,75	15	6	50	99,98	1,33	60,00	0,58
20	0,75	75	6	50	87,33	3,76	65,33	0,81
21	0,75	45	2	50	88,88	1,26	79,55	1,01
22	0,75	45	10	50	81,11	0,89	47,78	0,80
23	0,75	45	6	10	48,88	0,10	37,77	0,14
24	0,75	45	6	90	100,0	2,02	68,89	1,09
25	0,75	45	6	50	96,66	4,54	62,22	1,00
26	0,75	45	6	50	94,44	4,00	57,77	1,05
27	0,75	45	6	50	94,00	3,99	66,66	0,97
28	0,75	45	6	50	95,00	4,35	60,44	1,01
29	0,75	45	6	50	94,00	4,05	61,00	1,07
30	0,75	45	6	50	96,00	4,00	59,00	1,08
31	1,0	60	8	70	94,50	4,45	62,00	0,97

L'application de la méthode des moindres carrés sur les résultats expérimentaux permet de faire ressortir quatre équations polynomiales de second degré $Y_1(Al)$, $Y_2(Al)$, $Y_1(Fe)$ et $Y_2(Fe)$ (Eq III. 3 à Eq III. 6). $Y_1(Al)$ et $Y_2(Al)$ représentent respectivement l'abattement des phosphates et la masse des boues lorsque des électrodes en aluminium sont utilisées. $Y_1(Fe)$ et $Y_2(Fe)$ représentent respectivement l'abattement des phosphates et la masse des boues pour les électrodes en fer. Ces équations définies, en fonction des variables codées X_1 , X_2 , X_3 et X_4 , sont les suivantes :

Electrodes d'aluminium :

$$Y_1(Al) = 94,943 + 4,997X_1 - 6,791X_2 - 3,662X_3 + 8,177X_4 - 0,574X_1^2 + 0,212X_2^2 - 1,953X_3^2 - 4,592X_4^2 + 4,104X_1X_2 + 2,562X_1X_3 - 2,23X_2X_3 - 2,459X_1X_4 + 3,584X_2X_4 + 1,625X_3X_4 \quad (\text{Eq III. 3})$$

$$Y_2(Al) = 4,197 + 0,314X_1 + 0,125X_2 + 0,03X_3 + 0,439X_4 - 0,841X_1^2 - 0,5X_2^2 - 0,867X_3^2 + 0,871X_4^2 + 0,026X_1X_2 + 0,133X_1X_3 - 0,213X_2X_3 + 0,004X_1X_4 - 0,022X_2X_4 + 0,196X_3X_4 \quad (\text{Eq III. 4})$$

Electrodes de fer :

$$Y_1(Fe) = 61,299 + 3,645X_1 - 3,48X_2 - 8,585X_3 + 7,073X_4 - 2,044X_1^2 + 0,151X_2^2 + 0,401X_3^2 - 2,183X_4^2 - 0,26X_1X_2 + 2,24X_1X_3 + 3,385X_2X_3 - 0,678X_1X_4 + 1,092X_2X_4 + 4,947X_3X_4 \quad (\text{Eq III. 5})$$

$$Y_2(Fe) = 1,021 + 0,299X_1 - 0,047X_2 - 0,021X_3 + 0,308X_4 - 0,44X_1^2 - 0,008X_2^2 - 0,08X_3^2 + 0,016X_1X_2 - 0,003X_1X_3 - 0,028X_2X_3 + 0,108X_1X_4 - 0,015X_2X_4 - 0,011X_3X_4 \quad (\text{Eq III. 6})$$

où X_1 , X_2 , X_3 et X_4 sont respectivement les variables codées de l'intensité de courant, de la concentration initiale des phosphates, du pH et du temps de traitement.

III.1.2.2. Evaluation de la qualité des modèles

L'analyse des coefficients de détermination R^2 entre les réponses prédites et les valeurs expérimentales est très importante car elles permettent de mesurer la qualité des modèles [157]. Sa valeur doit être d'au moins 80% pour un bon ajustement d'un modèle de second ordre [135,164]. Les valeurs de R^2 sont élevées et supérieures à 80% quelle que soit la nature des électrodes, montrant la fiabilité des modèles à prédire les réponses expérimentales. Elles valent 88,6 ; 90,4 ; 89,5 et 96,2% pour $Y_1(\text{Al})$, $Y_2(\text{Al})$, $Y_1(\text{Fe})$ et $Y_2(\text{Fe})$. En d'autres termes, seulement 11,4 ; 9,6 ; 10,5 et 3,8% des variations observées ne sont pas expliquées par les modèles empiriques respectivement pour $Y_1(\text{Al})$, $Y_2(\text{Al})$, $Y_1(\text{Fe})$ et $Y_2(\text{Fe})$. Aussi, les tracés des valeurs prédites (Y_{cal}) par rapport aux valeurs expérimentales (Y_{exp}) pour les taux d'abattement (%) et les masses de boue (g) sont représentés par les **Figures 20 et 21**.

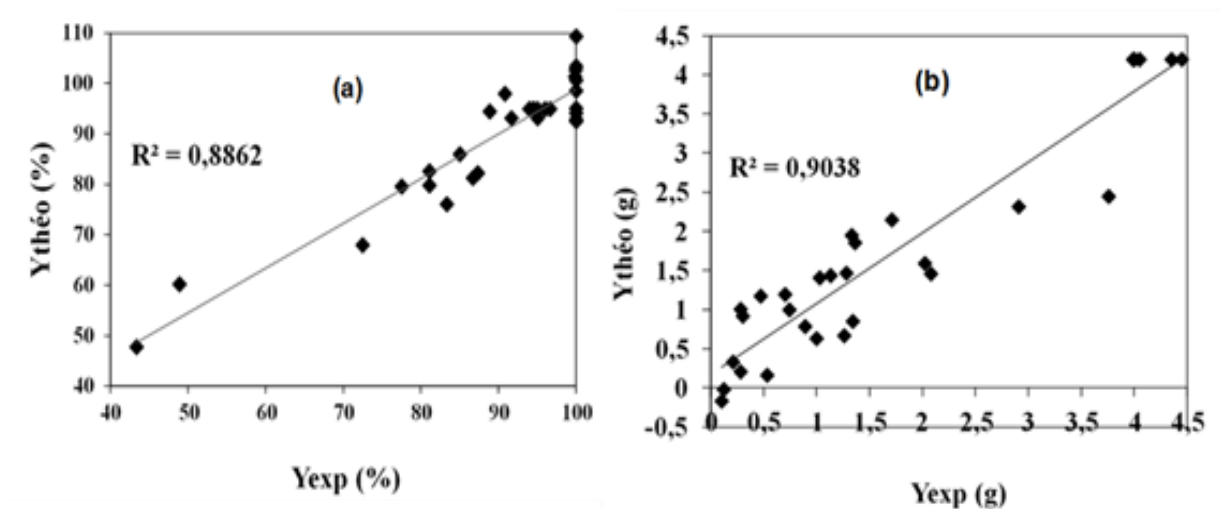


Figure 20 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales obtenues avec les électrodes en aluminium : (a) Taux d'abattement des phosphates et (b) masses des boues

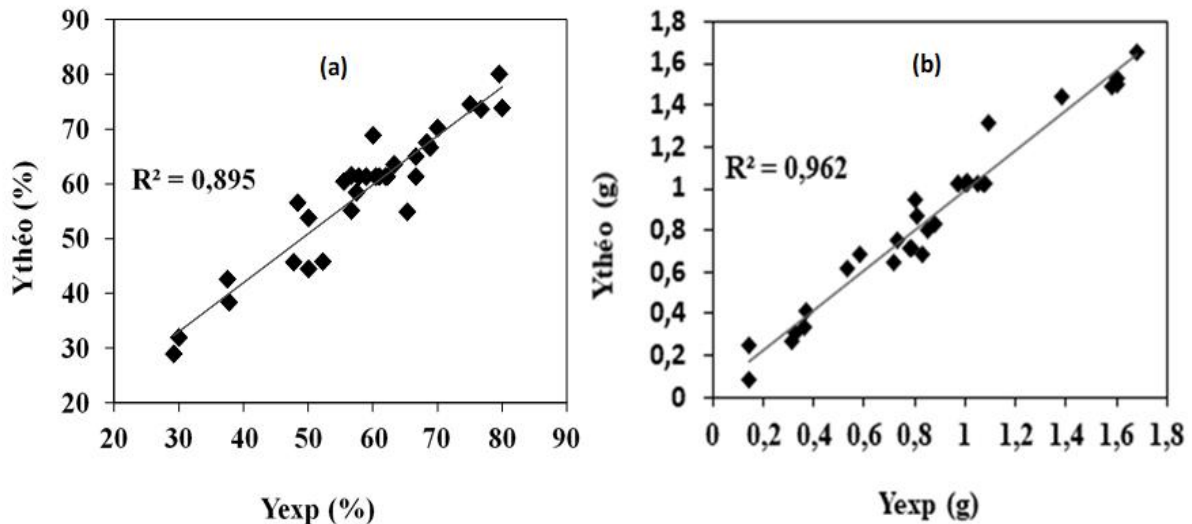


Figure 21 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales obtenues avec les électrodes en fer : (a) Taux d'abattement des phosphates et (b) masses des boues

Les figures montrent que les valeurs des réponses prédites par les quatre modèles concordent bien avec les valeurs observées car les différents points de données sont répartis sur la première bissectrice. Ceci confirme les valeurs élevées des coefficients de détermination obtenus. On peut donc conclure des résultats de toutes ces analyses que les modèles obtenus peuvent être utilisés pour décrire le processus d'élimination des orthophosphates dans le domaine d'étude.

Bien que la qualité descriptive des modèles soit bonne dans cette première analyse, il est important de faire une deuxième analyse pour appuyer les premières conclusions. Il s'agit de l'analyse de variance (ANOVA) des modèles dont les différentes données sont résumées dans le **Tableau 18**. Il apparaît que la somme des carrés dus aux résidus est très faible comparée à la somme des carrés due à la régression. Selon Walter [165], le modèle est bien ajusté si la somme des carrés due aux résidus est inférieure au tiers (ou 33,33%) de la somme des carrés due au modèle, ce qui indique clairement que les différents modèles postulés sont bien ajustés. La F-value et la p-value sont également des paramètres importants pour vérifier la pertinence et l'adéquation des modèles [166]. Selon le **Tableau 18**, les F-values des modèles (348,265 pour Y_1 (Al), 78,44 pour Y_2 (Al), 39,81 pour Y_1 (Fe) et 170,89 pour Y_2 (Fe)) sont beaucoup plus élevées que la valeur critique ($F_{14, 16, 0,05} = 2,373$) dans le tableau de Fischer. Cela signifie que les quatre modèles obtenus sont significatifs, ils décrivent très précisément la variation des réponses [167]. De plus le tableau montre que les modèles ont des valeurs de probabilités faibles et inférieures au seuil de 5%, ce qui confirme la significativité des modèles postulés.

Tableau 18 : Analyse de la variance des modèles de 2nd degré relatifs au PCC

	Source de variation	Somme des carrés		Degrés de liberté		F-value		p-value	
		Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂
Al	Modèles	5116,52	63,530	14	14	348,265	78,44	***	***
	Residues	657,10	6,7639	16	16				
	Manques d'ajustement	650,81	6,4100	10	10	62,0179	11,09	***	**
	Erreurs	6,2900	0,3471	6	6				
	Total	5773,63	70,300	30	30				
Fe	Modèles	4518,88	4,9786	14	14	39,81	170,89	***	***
	Residues	530,000	0,1963	16	16				
	Manques d'ajustement	481,340	0,1838	10	10	5,930	8,830	*	**
	Erreurs	48,6400	0,0125	6	6				
	Total	5048,88	5,1749	30	30				

*** p-value << 0.1%; ** p-value << 1% ; * p-value << 5 %

III.1.2.3. Etude de l'effet des facteurs par la méthode des surfaces de réponses

Le domaine expérimental étant choisi à partir de la variation de quatre facteurs, il est difficile de trouver de façon simple les zones favorables à une valeur optimale de la réponse. On a donc recours à des courbes à trois dimensions appelées surfaces de réponse ou à deux dimensions appelées courbes d'iso-réponses. Les courbes à surfaces de réponses consistent à choisir à chaque fois deux variables à étudier et à fixer les niveaux des autres à leurs valeurs au centre du domaine. Le plan horizontal de la figure donne le domaine de variation de deux facteurs à étudier et l'axe vertical indique la variation de la réponse obtenue à partir du modèle. La projection de la surface de réponse dans le plan horizontal constitué par les deux facteurs représente la courbe d'isoréponse. Elle s'interprète comme des courbes de niveau sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse.

III.1.2.3.1. Application aux électrodes en aluminium

Les **Figures 22** et **23** illustrent les courbes de surface de réponse et d'isoréponse de l'abattement des orthophosphates et des masses de flocs obtenus avec les électrodes d'aluminium. La **Figure 22** montre l'effet de l'intensité de courant et du temps sur les réponses en ayant fixé la concentration initiale des phosphates et le pH à leurs valeurs au centre du domaine (45 mg/L et pH 6).

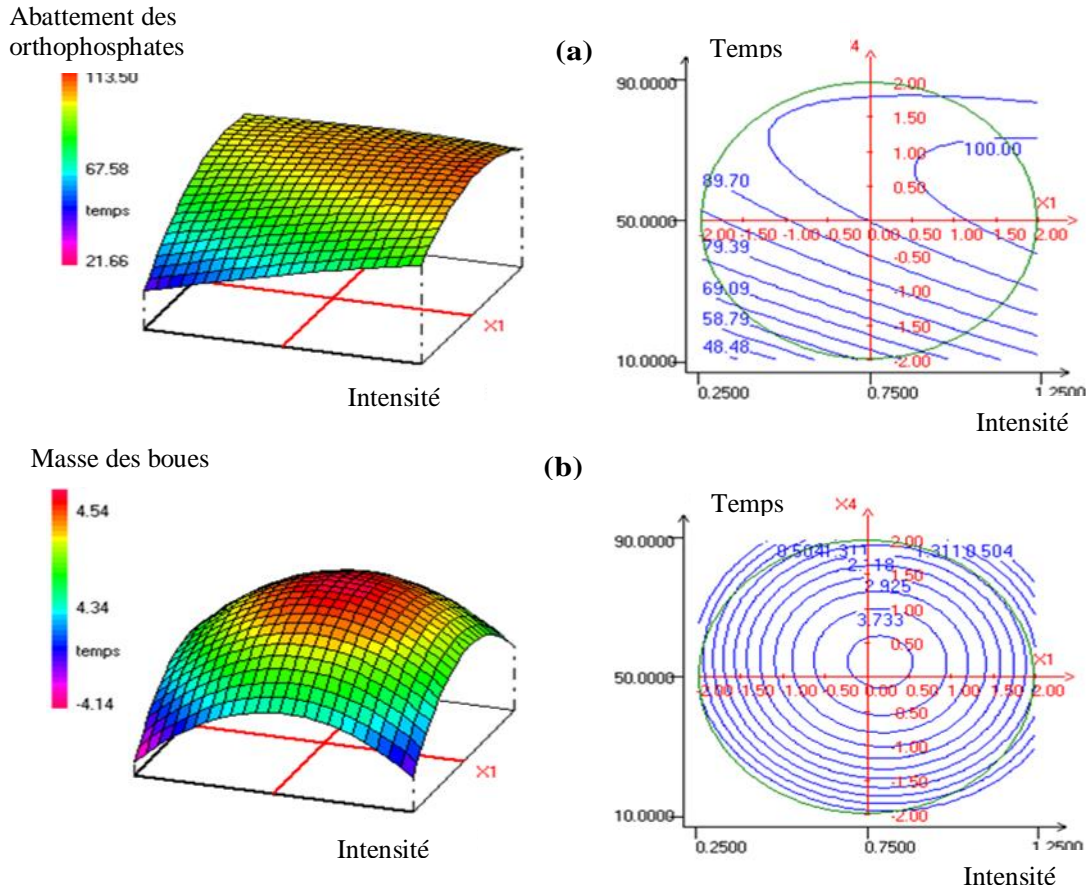
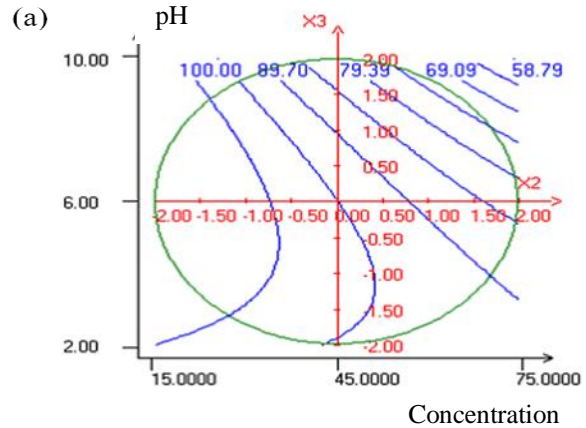
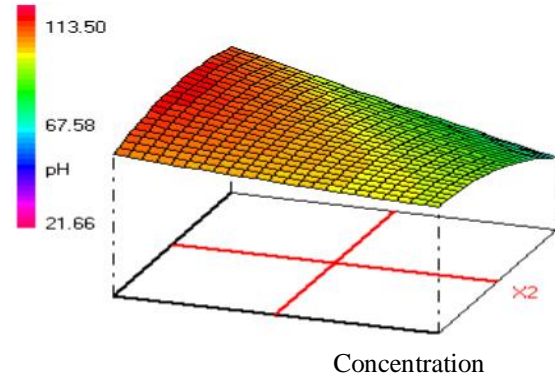


Figure 22 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_1X_4 (courant – temps) avec les électrodes en aluminium

A partir de la **Figure 22a**, on observe que les augmentations de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse entraînent une élimination croissante des orthophosphates. Un meilleur taux de traitement de 100% est observé à partir d'un courant de 1 A. En ce qui concerne la masse des boues, la **Figure 22b** illustre que les masses des boues augmentent aussi avec le courant et le temps. Les masses des boues atteignent la valeur de 3,733 g lorsque l'intensité de courant et le temps augmentent respectivement dans les gammes 0,25 - 0,75 A et 10 - 50 min. Les masses des boues diminuent ensuite pour des courants et des temps évoluant de 0,75 – 2 A et 50 – 90 min. La représentation montre une forte courbure avec une grande masse de boue produite pour un courant de 0,75 A et une durée de 50 minutes. La grande quantité des boues proviendrait des hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et AlPO_4 formés à partir des ions Al^{3+} et OH^- présents en grande quantité dans le milieu. Pour des valeurs de courant et de durée au-delà de 0,75 A et 50 min respectivement, l'on assiste à une chute des masses de floccs produites. Cela proviendrait de la dissolution des floccs formés pendant l'augmentation du pH du milieu aqueux pour former les ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ solubles en solution.

La **Figure 23** montre l'effet de la concentration initiale et du pH initial sur l'abattement des phosphates et la masse de boue produite. L'intensité de courant et le temps sont fixés à leurs valeurs au centre (0,75 A et 50 min).

Abattement des orthophosphates



Masse des boues

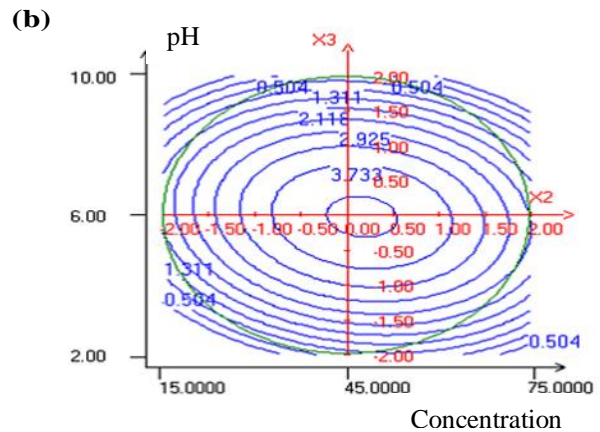
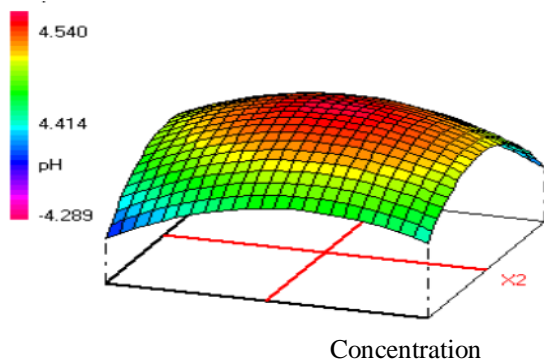


Figure 23 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_2X_3 (concentration – pH) avec les électrodes en aluminium

Il apparait clairement que l'abattement des orthophosphates décroît avec le pH et la concentration initiale des orthophosphates (**Figure 23a**). Pour les concentrations en phosphates faibles (15 mg/L), un meilleur taux est obtenu que ce soit en milieu acide et basique. Pour des concentrations élevées, le traitement est meilleur en milieu acide. Le pH et la concentration en phosphates ont une influence faible sur la masse des floes produite (**Figure 23b**). En conclusion, nous retenons à partir de cette analyse que l'efficacité du procédé est atteinte pour des courants élevés, des concentrations initiales plus faibles, un pH acide et une durée longue. Pour la masse des boues, la quantité est beaucoup plus importante lorsque les facteurs se trouvent à leurs valeurs au centre du domaine.

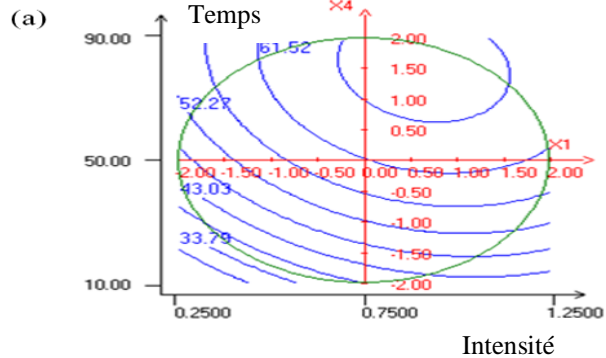
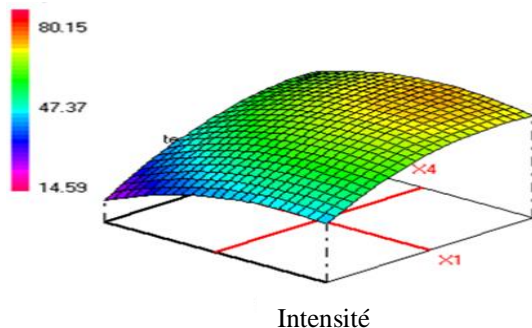
III.1.2.3.2. Application aux électrodes en fer

Les **Figures 24** et **25** illustrent les courbes de surfaces de réponses et d'isoréponse de l'abattement des phosphates et de la masse des boues en fonction du courant et du temps de traitement.

Les courbes montrent qu'un courant élevé et une durée longue induisent de meilleurs taux (**Figure 24a**) et des masses importantes de boues (**Figure 24b**). Pour ce qui est de l'influence de la concentration initiale des phosphates et du pH sur les taux d'élimination des phosphates, on constate que l'augmentation des niveaux des deux paramètres entraîne une diminution des taux d'abattement des phosphates (**Figure 25a**). Cette diminution est plus marquée à des concentrations d'orthophosphates plus élevées. Les évolutions des masses des boues provoquées par la modification du pH et de la concentration initiale sont plus faibles comparées à l'intensité de courant et le temps (**Figure 25b**).

En conclusion, les forts taux d'élimination des phosphates sont obtenus pour un courant électrique élevé, un temps de traitement long, un pH acide et une concentration faible en orthophosphates. Quant à la masse des boues produite, elle se produit en grande quantité pour des courants élevés et des durées de traitement prolongées.

Abattement des
orthophosphates



Masse des boues

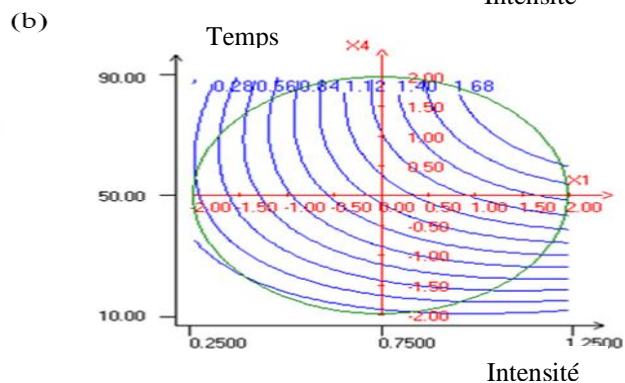
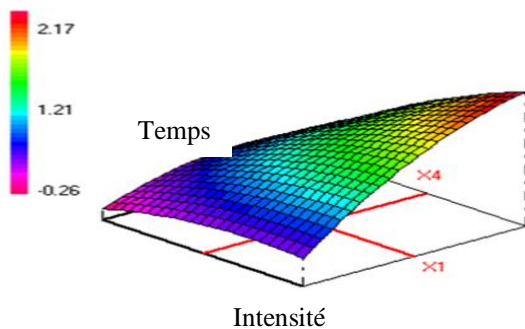
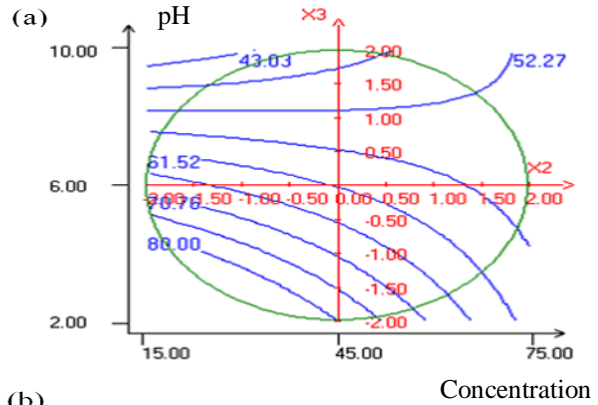
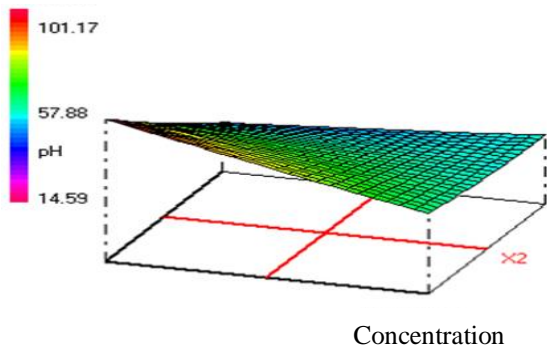


Figure 24 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et de la masse des boues (b) pour l'interaction X_1X_4 (courant – temps) avec les électrodes en fer

Abattement des
orthophosphates



Masse des boues

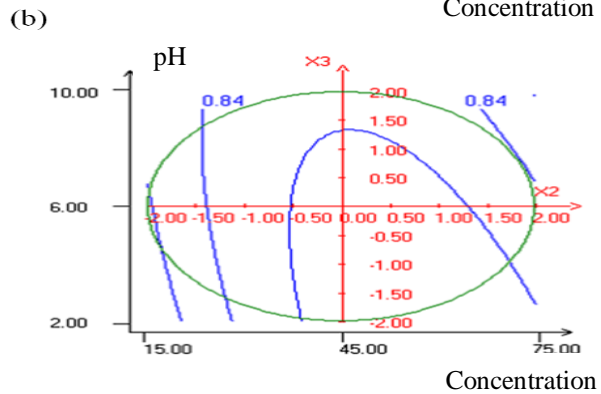
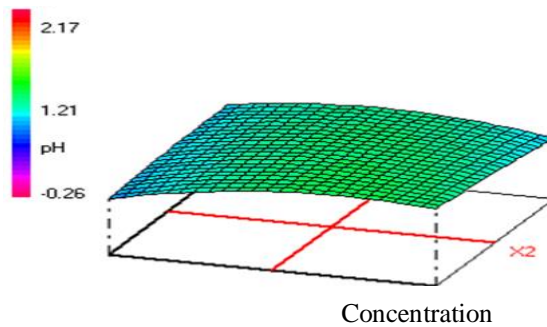


Figure 25 : Surfaces de réponse et courbes d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des orthophosphates (a) et des masses des boues (b) pour l'interaction X_2X_3 (concentration - pH) avec les électrodes en fer

III.1.2.4. Optimisation multiobjective et étude technico-économique

III.1.2.4.1. Evaluation des conditions optimales

La recherche des conditions optimales pour cette étude consiste à déterminer les valeurs de l'intensité de courant, de la concentration initiale en phosphates, du pH initial et du temps de traitement permettant de maximiser le taux d'élimination des phosphates tout en limitant la production des résidus métalliques (boues). Pour une optimisation multiobjective où il est question d'optimiser plusieurs réponses à la fois, il est indéniable d'introduire la notion de désirabilité. Ainsi, une importance relativement élevée (facteur de pondération 5/5) est attribuée à la réponse Y_1 (taux d'abattement en phosphates) et une importance relativement faible (facteur de pondération 3/5) à la réponse Y_2 (masses des boues) pour chaque type d'électrode [137,138]. Les conditions optimales pour l'élimination des phosphates sont présentées dans le **Tableau 19** avec une désirabilité globale de 100%.

Tableau 19 : Conditions optimales obtenues avec le PCC

Type d'électrode	Facteurs (U_i)				Efficacité d'élimination	Masse de boue
	U_1 (A)	U_2 (mg/L)	U_3	U_4 (min)	Y_1 (%)	Y_2 (g)
Aluminium	1,09	48,55	4	59,19	99,97	1,96
Fer	0,85	26,8	3	47,48	85,75	0,89

Pour confirmer l'adéquation et la validité des modèles, trois expériences supplémentaires ont été réalisées dans des conditions de fonctionnement optimales. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 20**.

Tableau 20 : Résultats des tests de confirmations des conditions optimales du PCC

	Abattement en phosphates (%)	Masse de boue (g)
Aluminium	99,33 \pm 2,6	2,1 \pm 0,44
Fer	80,74 \pm 1,4	1,01 \pm 0,2

Les rendements d'élimination obtenus expérimentalement avec les électrodes d'aluminium sont en moyenne de 99,33% avec un résidu métallique de 2,1 g. Avec les électrodes de fer, on a obtenu expérimentalement 80,74% comme taux d'élimination et un résidu métallique de 1,01 g. Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs proposées par les modèles, ce qui démontre une fois de plus la bonne qualité (descriptive ou prédictive) des modèles mathématiques établis. La valeur de la désirabilité globale (100%) montre que lors de la recherche des conditions optimales de traitement, aucun compromis n'a été fait pour satisfaire au critère d'optimisation imposé.

Avec les électrodes en aluminium, l'efficacité du traitement est maximale à pH 4 avec un résidu métallique relativement faible. La masse de boue produite correspond à près la moitié de celle produite à pH 6. L'explication donnée à ce résultat est liée à la grande capacité d'adsorption des floes formés à pH 4 comparée à ceux formés à pH 6 [86]. En effet, le travail de recherche de cet auteur a porté sur l'élimination des anions fluorure par EC avec des électrodes en aluminium. Il a constaté que la masse des floes formés à pH 4 est faible comparée à celle obtenue à pH 7,4. Cependant les résultats ont révélé que les floes obtenus à pH 4 ont une porosité élevée, siège de l'adsorption d'une quantité importante d'ions fluorure en solution. Ainsi, la masse de boues peut ainsi être minimisée tout en ayant des taux d'élimination raisonnables.

III.1.2.4.2. Etude technico-économique des conditions optimales

Les deux aspects importants de l'optimisation sont le coût du traitement et l'efficacité d'élimination désirée. Le coût du traitement fait généralement allusion à l'énergie consommée et à la consommation des électrodes dans de nombreuses études lues dans la littérature.

Dans cette étude, le coût de l'opération est évalué dans les conditions optimales du traitement dans le but de comparer l'efficacité des deux types d'électrodes. Les valeurs sont résumées dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Etude économique des conditions optimales

Type d'électrode	Masse de polluants traités (mg)	Energie consommée (Wh)	Electrode consommée (g)	Coût spécifique (FCFA/kg de polluants éliminé)
Aluminium	82	2,87	1,07	16920
Fer	21,6	1,77	1,49	10193

Dans les conditions optimales, les masses de polluants éliminées sont de 82 mg pour les électrodes en aluminium et 21,6 mg pour les électrodes en fer. L'aluminium est donc plus efficace que le fer comme l'a montré les analyses du plan factoriel. Cependant l'énergie consommée par les électrodes en aluminium est élevée (2,87 Wh) par rapport au fer (1,77 Wh), ce qui n'est pas le cas pour la masse d'électrodes consommée. Une masse de 1,07 g d'aluminium a été consommée alors qu'avec le fer, c'est une masse de 1,49 g qui est consommée. Des coûts de traitement de 1,387 FCFA et 0,22 FCFA respectivement pour les électrodes en aluminium et en fer ont été obtenus. Une évaluation, en termes de coût par unité de masse de polluants éliminée (coût spécifique), révèle des coûts de 16920 et 10193 FCFA/Kg de phosphates éliminés respectivement pour l'aluminium et le fer. Bien que l'aluminium soit plus efficace en termes d'abattement, les électrodes de fer sont économiquement fiables.

III.1.3. ANALYSE DES BOUES GENEREES PAR LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION

Avec les électrodes de fer, le résidu métallique séché a une couleur rouge-brune alors qu'avec les électrodes d'aluminium, la couleur est grise blanchâtre. La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie à infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été utilisées pour analyser les résidus métalliques.

III.1.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin d'identifier la nature des phases cristallines dans les précipités, la diffraction aux rayons X a été utilisée avec les balayages 2θ enregistrés de 10 à 80 °. La Figures 26 illustre les diagrammes de diffraction des boues séchées.

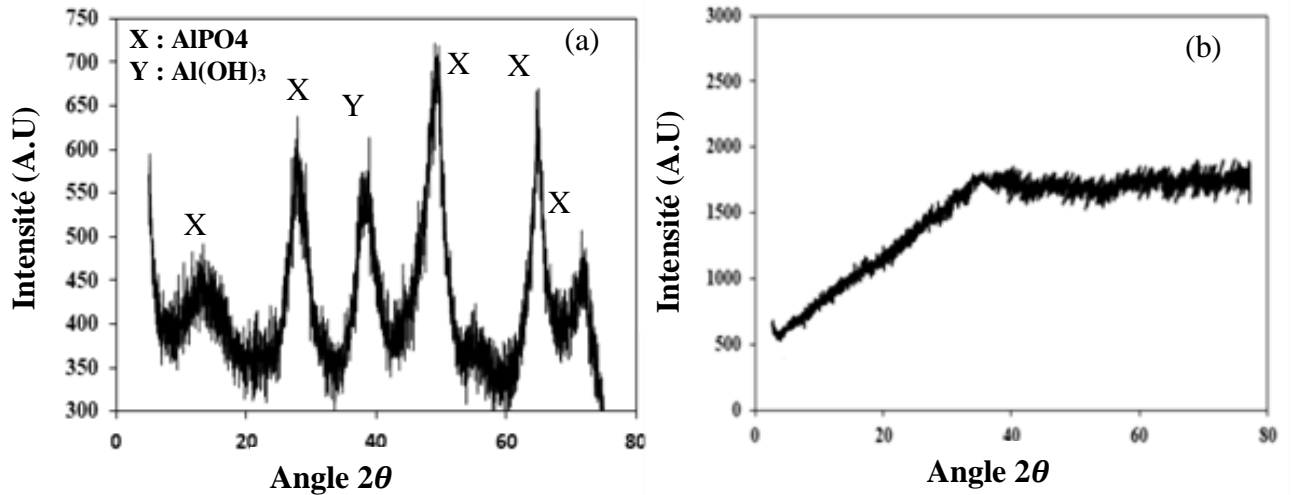


Figure 26 : Spectres DRX des boues obtenue lors du traitement individuel des phosphates avec : (a) les électrodes en aluminium et (b) électrodes en fer

On peut voir que le diffractogramme des boues d'aluminium (**Figure 26a**) présente six pics de diffraction. Ce diffractogramme obtenu a été comparé avec les différentes phases identifiées à partir des données de la littérature. Les pics aux angles 2θ de $13,38^\circ$; $27,9^\circ$; $49,01^\circ$; $64,64^\circ$ et $71,62^\circ$ seraient dus à la présence de AlPO_4 tandis que les pics à $2\theta = 38^\circ$ est du à $\text{Al}(\text{OH})_3$ [119,168]. Par ailleurs, les résultats DRX des boues électrogénérées avec les électrodes en fer n'ont pas montré de pics de diffraction caractéristiques nets (**Figure 26b**), ce qui indique une structure amorphe. Un résultat similaire est observé par Omwene *et al.* [40].

III.1.3.2. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre IR-TF donne des informations sur la chimie de surface et la présence de groupes fonctionnels dans la boue [169]. Ces groupes de fonction jouent des rôles très importants dans l'élimination des polluants, d'où l'importance de l'analyse IR-TF. Les spectres IR-FT d'échantillons de boues sont donnés sur la **Figure 27**.

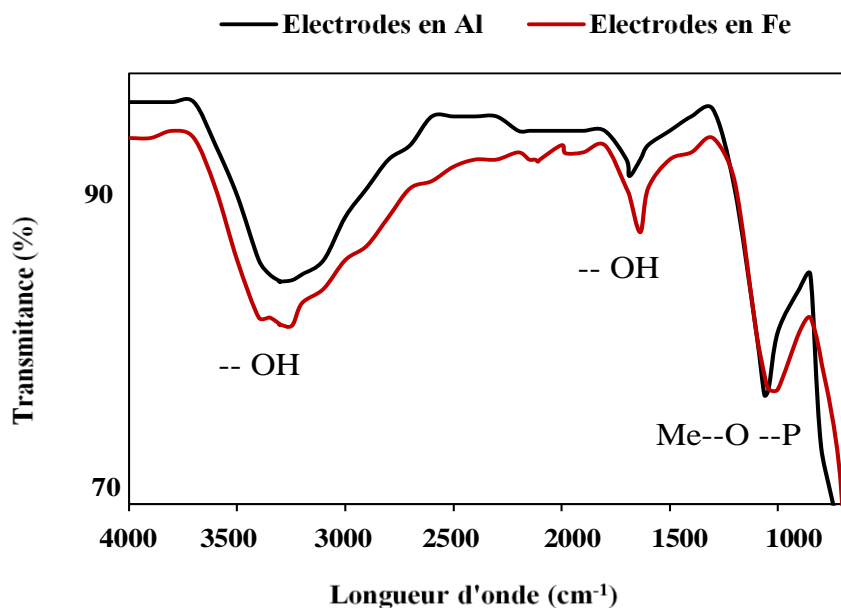


Figure 27 : Spectres infrarouge des boues séchées obtenues lors du traitement individuel des phosphates

L'examen des spectres a permis d'associer les pics caractéristiques aux groupements fonctionnels présents à la surface des boues. On peut voir que les spectres sont caractérisés par de larges pics aux environ de $3306,7\text{ cm}^{-1}$ et 3246 cm^{-1} respectivement pour les boues obtenues avec l'aluminium et le fer. Ces pics sont attribués aux vibrations d'étirement -OH dans la structure $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [40,169,170]. Les pics à $1636,3\text{ cm}^{-1}$ obtenus sur les deux spectres pourraient être attribués à la vibration courbées des groupes hydroxyle des molécules d'eau [119,170,171]. Enfin, la bande observée vers $1062,3\text{ cm}^{-1}$ pour l'aluminium et $1043,7\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de flexion Me-O-P dans la structure cristalline de AlPO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ [121].

Les résultats des analyses DRX et IR des deux précipités révèlent la présence d'hydroxydes métalliques, d'hydroxylphosphates métalliques et des phosphates métalliques, confirmant que les orthophosphates sont éliminés par adsorption, par précipitation ou par coprécipitation.

III.1.4. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC DES TRAVAUX ANTERIEURS

Les conditions optimales et les taux d'élimination des phosphates dans la présente étude peuvent être comparés à certaines études déjà existantes dans la littérature. Cette comparaison a été faite en considérant seulement les travaux réalisés sur les effluents synthétiques. Les résultats et les méthodologies expérimentales utilisées sont présentés dans le **Tableau 22**.

Tableau 22 : Comparaison des résultats du traitement individuel des phosphates avec quelques travaux de la littérature

Connexion (Anode/cathode)	Conception expérimentale	Conditions optimales	Taux d'abattement (%)	Auteurs
Al/Al	Taguchi	$j = 1 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 50 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4$ $t = 35 \text{ min}$	100	[168]
Fe/Fe	Traditionnelle	$I = 0,75 \text{ A}$ $C_i = 100 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 35 \text{ min}$	80	[52]
Al/Al	Traditionnelle	$j = 250 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 20 \text{ min}$	100	[38]
Fe/Fe	Traditionnelle	$j = 250 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 40 \text{ min}$	84,74	[38]
Al/Al	Traditionnelle	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 100 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 40 \text{ min}$	100	[37]
Fe/Fe	Traditionnelle	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 52 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 5$ $t = 100 \text{ min}$	100	[40]
Al/Al	Traditionnelle	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 52 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4$ $t = 30 \text{ min}$	100	[40]
Fe/Fe	PCC	$I = 0,85 \text{ A}$ $C_i = 26,8 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 47 \text{ min}$	80,74	Présente étude
Al/Al	PCC	$I = 1,09 \text{ A}$ $C_i = 48,55 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4$ $t = 59 \text{ min}$	99,33	Présente étude

Selon les résultats du **Tableau 22**, les valeurs des pH des conditions optimales varient entre 3 à 4 pour les électrodes d'aluminium. Avec les électrodes en fer, ces valeurs oscillent entre 3 à 5. L'efficacité d'élimination des phosphates se situe entre 80 à 100% lorsque des électrodes en fer ont été utilisées tandis qu'avec les électrodes en aluminium, ces valeurs se situent entre 85,8 à 100%. Le pH_i des effluents est généralement acide pour un traitement

efficace, ce qui concorde avec les résultats de la présente étude. Avec les électrodes en fer, la valeur optimale du pH_i ($pH_i = 3$) obtenue dans la présente étude est en accord avec celles suggérées par Irdemez *et al.* [52]. Il en est de même pour les travaux d'Omwene *et al.* [40] et d'Irdemez *et al.* [168] utilisant des électrodes en aluminium. Ces auteurs ont rapporté qu'un pH initial de 4 permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination des phosphates.

III.1.5. INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS

III.1.5.1. Influence du nombre d'électrodes

Pour chaque type d'électrode, l'intensité de courant, la concentration initiale des phosphates, le pH initial et le temps sont maintenus dans les conditions optimales obtenues avec le plan central composite. Les effluents ont été traités en faisant varier le nombre d'électrodes monopolaires de 2 à 10. Le nombre de cathodes est toujours égal au nombre d'anodes. Les **Figures 28** et **29** illustrent leurs effets sur l'efficacité du traitement ainsi que sur l'énergie consommée.

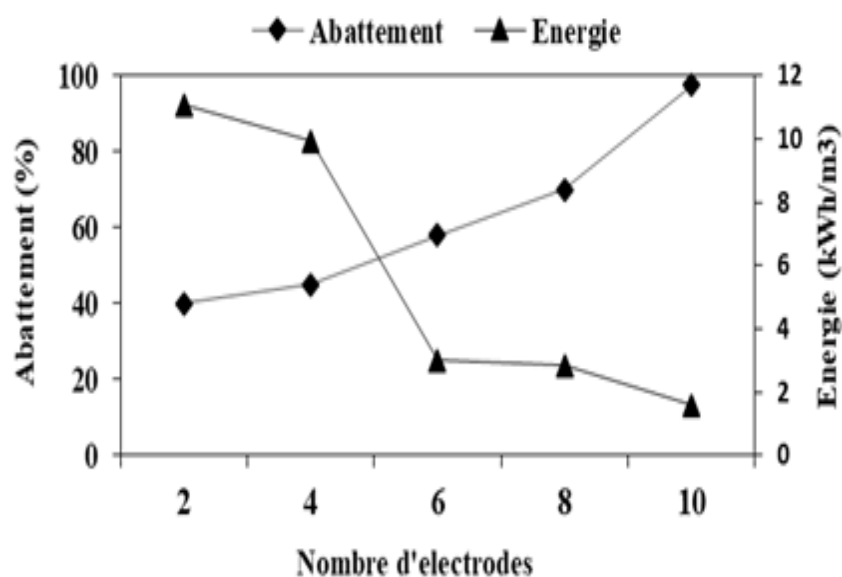


Figure 28 : Variation de l'énergie consommée et de l'abatement des phosphates en fonction du nombre d'électrodes avec les électrodes en aluminium ($C_{0P} = 48,55$ mg/L ; $t = 59$ min ; $I = 1,09$ A ; $m_e = 2$ g et $pH_i = 4$)

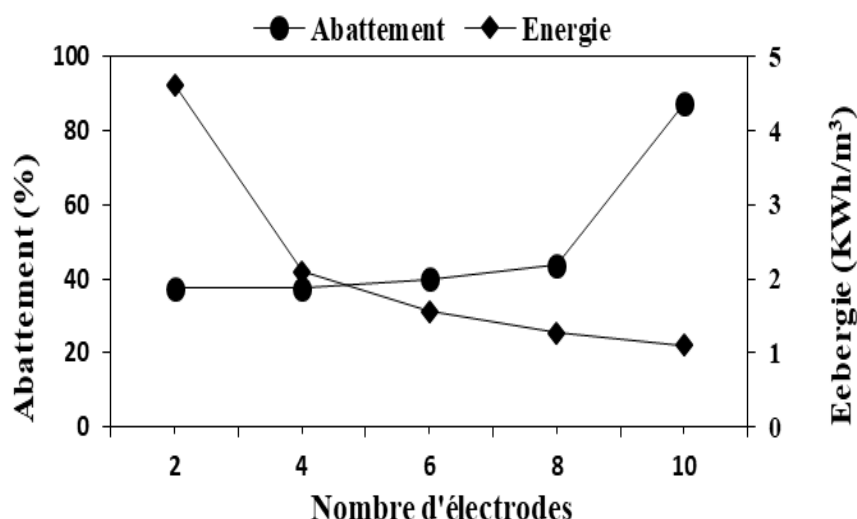


Figure 29 : Variation de l'énergie consommée et de l'abattement des phosphates en fonction du nombre d'électrodes avec les électrodes en Fer ($C_{OP} = 26,8$ mg/L ; $t = 48$ min ; $I = 0,85$ A ; $m_e = 2$ g et $pHi = 3$)

Nous assistons à une augmentation des rendements d'élimination avec le nombre d'électrodes et une diminution d'énergie consommée quel que soit le type d'électrode. Avec les électrodes d'aluminium, les taux d'abattement des phosphates évoluent de 40 à 99% tandis que les énergies consommées diminuent de 11,08 à 1,58 kWh.m⁻³. Avec les électrodes en fer, le taux d'abattement des phosphates et l'énergie évoluent respectivement de 37,5 à 87,2% et de 4,61 à 1,1 kWh.m⁻³. L'évolution des taux d'élimination obtenus dans cette étude est similaire à celle obtenue par Bouamra *et al.* [116]. Ces auteurs ont montré qu'avec une eau usée contenant initialement 10 ppm de phosphates, l'augmentation du nombre d'électrodes de 1 à 4 permet d'atteindre des taux d'élimination de 96% au bout de 70 min de traitement. Selon ces auteurs, le nombre d'électrodes augmente avec la surface des électrodes, ce qui entraînerait une bonne distribution de la densité des agents coagulants dans l'eau. Cela permettrait aussi de diminuer les effets électrostatiques, ce qui réduirait le mouvement des ions dans le milieu aqueux et faciliteraient leurs rencontres dans la formation des floccs. Ces floccs seront disponibles, ce qui renforcerait l'adsorption des orthophosphates. L'autre avantage est la diminution de l'énergie consommée avec l'augmentation du nombre d'électrodes.

III.1.5.2 Influence de la masse de sulfate de sodium

L'effet de la teneur de sulfate de sodium (électrolyte) sur les taux d'abattement des phosphates et de l'énergie consommée est investigué en faisant varier la masse d'électrolyte de 0,5 à 2 g dans l'effluent. Pour cette série d'expériences, la concentration initiale en orthophosphates est fixée à 40 mg/L, le pH initial à 3, la durée de traitement à 40 min et

l'intensité de courant à 1 A pour les électrodes en fer tandis qu'avec les électrodes en aluminium, la concentration initiale en orthophosphates est fixée à 48,55 mg/L, le pH initial à 4, la durée de traitement à 59 minutes et l'intensité de courant à 1,09 A. Les **Figures 30** et **31** regroupent l'évolution des taux d'abattement et de l'énergie consommée observée avec les deux types d'électrodes.

Les deux courbes révèlent que l'augmentation de la concentration du sulfate de sodium entraîne une diminution de l'énergie consommée pendant le traitement. Avec les électrodes en aluminium (**Figures 30**), l'énergie diminue de 1,89 à 0,63 kWh/m³ alors qu'avec les électrodes en fer (**Figures 31**), l'énergie consommée diminue de 1,52 à 0,91 kWh/m³. L'augmentation de la quantité d'électrolyte dans l'eau usée augmente la conductivité du milieu diminuant ainsi la résistance du milieu. La diminution de la résistance du milieu réduit la tension entre les électrodes lorsqu'on fixe l'intensité de courant. Ainsi l'énergie qui est proportionnelle à la tension entre les électrodes devrait diminuer. L'augmentation de la conductivité faciliterait le passage du courant dans la solution, ce qui expliquerait l'augmentation de l'efficacité du traitement lorsque des électrodes en aluminium sont utilisées. En effet, avec l'augmentation de la masse d'électrolyte de 0,5 à 2 g dans l'eau, le taux d'abattement en phosphates croît de 72,5 à 97,6%. Par contre, avec les électrodes en fer, c'est l'effet contraire qui est constaté. Le taux de traitement diminue de 67,5 à 56,25%, ce qui pourrait être dû au phénomène de compétition entre les ions SO_4^{2-} et les ions orthophosphates sur les sites d'adsorption des hydroxydes du fer.

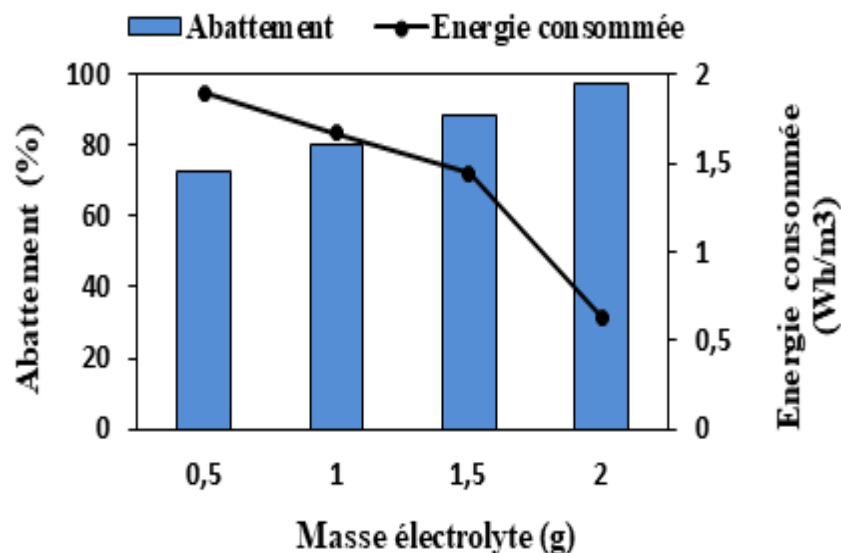


Figure 30 : Evolution du taux d'élimination des phosphates et de l'énergie consommée en fonction de la masse d'électrolyte avec les électrodes en aluminium ($C_{OP} = 48,55$ mg/L ; $t = 59$ min ; $I = 1,09$ A et $pH_i = 4$)

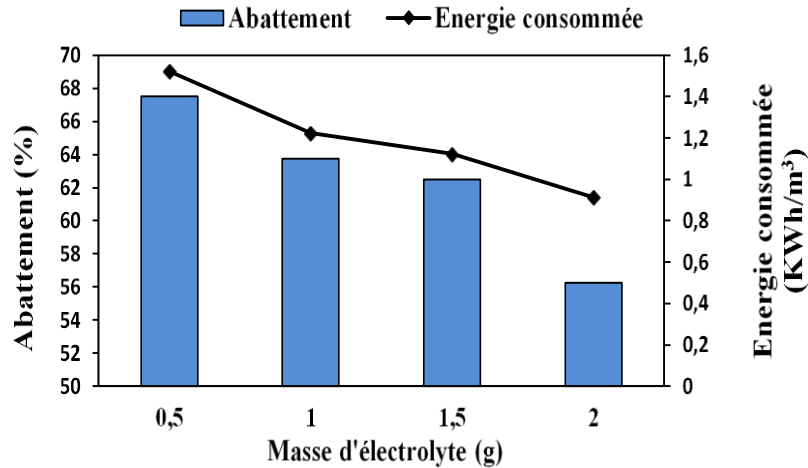


Figure 31 : Evolution du taux d'élimination des phosphates et de l'énergie consommée en fonction de la masse d'électrolyte avec les électrodes en Fer (temps = 40 min, $C_{OP} = 40$ mg/L, pH = 3 et $I = 1$ A)

III.1.5.3 Influence de la distance inter-électrode

Plusieurs études existantes ont montré que la variation de la distance entre les électrodes affecte également l'efficacité du procédé d'EC ainsi que sur l'énergie consommée. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux électrodes en fer ou en aluminium et nous avons fait varier la distance inter électrode de 1 à 5 cm. Les évolutions des taux d'abattement et de l'énergie sont illustrées par la **Figures 32**.

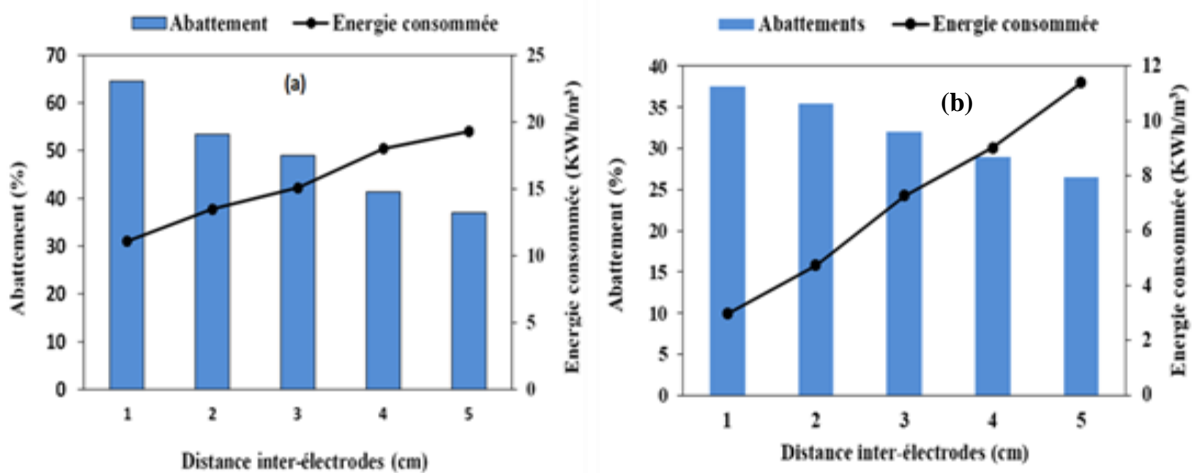


Figure 32 : Evolution du taux d'abattement et de l'énergie consommée en fonction de la distance inter électrode avec des électrodes en aluminium (a) et des électrodes en fer (b) ($C_{OP} = 40$ mg/L ; pH = 3 et $I = 1$ A)

Cette figure montre une diminution du taux de traitement et une augmentation de l'énergie consommée à mesure que la distance inter-électrode augmente de 1 à 5 cm. Le suivi des taux d'élimination des phosphates dans le cas de l'aluminium (**Figure 32a**) montre une

augmentation de l'énergie consommée de 11,08 à 19,3 kWh.m⁻³. Avec le fer, l'énergie augmente de 2,98 à 11,39 kWh.m⁻³ (**Figure 32b**). Cette observation s'explique par le fait que la distance inter-électrode est inversement proportionnelle à la résistance du milieu (Eq I.51), ce qui induit une augmentation de la résistance du milieu lorsqu'on augmente ce paramètre. Cette augmentation de la résistance électrique entraîne un passage difficile du courant dans le milieu entraînant par ricochet une baisse de la dissolution de l'anode libérant de moins en moins de cations métalliques en solution. Cela provoque aussi le dégagement d'une faible quantité de dihydrogène et dioxygène baissant ainsi le processus de flottation des polluants. Ces deux effets sont à l'origine de la baisse de l'efficacité du traitement. En effet, une baisse d'efficacité de 64,5 à 37% a été enregistrée avec les électrodes en aluminium et une baisse de 37,5 à 29% pour le fer. Cette baisse d'efficacité et cette hausse de l'énergie ont été aussi rapportées par Kuokkanen *et al.* [162] et Hashim *et al.* [163].

III.1.5.4. Effet du type de connexion

Il a été prouvé dans les études antérieures que le traitement des phosphates utilisant les coagulants tels que l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), le chlorure ferrique (FeCl_3), le sulfate ferrique $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et les sels de calcium sont efficaces pour l'élimination des phosphates [120]. Il a été aussi rapporté que la coprécipitation des sels peuvent s'avérer efficace pour le traitement des phosphates par rapport aux sels pris séparément [172]. Il s'avère que dans le processus d'EC, très peu d'études ont traité l'influence des combinaisons d'électrodes (y compris les cas où les anodes sont hybrides). Le présent paragraphe comble les insuffisances des études antérieures. Le matériau des électrodes et leur disposition ont été mis en évidence dans cette étude. Cinq essais ont été réalisés avec cinq anodes et cinq cathodes branchées en monopolaire (5 anodes / 5 cathodes) avec les combinaisons suivantes : 5 Al/5Al ; 5Fe/5Fe, 5Al /5Fe ; 5Fe /5Al ; 2Al+3Fe /5Al. Les essais ont été effectués dans les conditions optimales obtenues avec les électrodes en aluminium. Les différents résultats sont illustrés par la **Figure 33**.

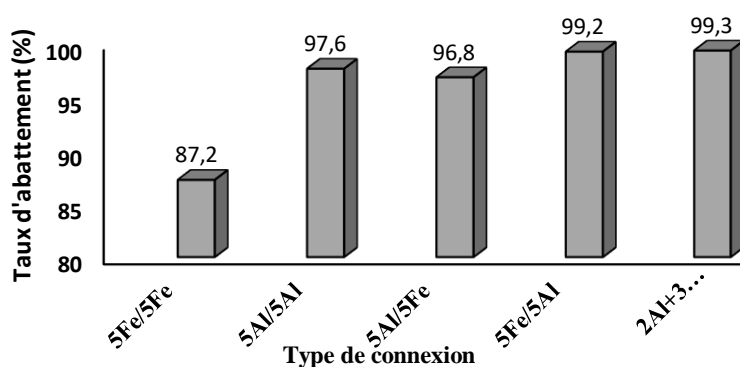


Figure 33 : Effet du type de connexion sur l'élimination des phosphates

Les différents rendements obtenus avec les combinaisons 5Fe/5Fe, 5Al/5Al, 5Al/5Fe, 5Fe /5Al, 2Al+3Fe /5Al sont respectivement 87,2 ; 97,6 ; 96,8 ; 99,2 et 99,3%. La disparité des différents taux d'abattement montre que le type de combinaison influence fortement l'efficacité du traitement des phosphates. Les meilleurs taux d'élimination des orthophosphates sont obtenus avec les combinaisons pour lesquelles il y a dissolution simultanée des deux types d'électrodes 5Fe/5Al et 2Al+3Fe/5Al. La présence des deux types de cations métalliques est favorable pour une efficacité plus élevée du traitement. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux de Kuokkanen *et al.* [120], puis de Dura *et al.* [173]. Ces auteurs ont montré que la dissolution d'alliages d'aluminium était plus efficace que l'aluminium pur. Cela permet de conclure que la présence simultanée des cations métalliques créerait une synergie d'action pendant le traitement des phosphates par EC.

Conclusion partielle

Au terme de ce chapitre, il ressort que la méthodologie des plans d'expériences constitue un moyen incontournable pour appréhender le traitement des orthophosphates par le procédé d'EC. Le PFC, appliqué en première position a permis de montrer que tous les facteurs principaux (l'intensité de courant, la concentration des phosphates, le pH initial et le temps d'électrolyse) ont chacun un effet significatif sur l'efficacité du procédé. Le plan a aussi montré que l'intensité de courant et le temps d'électrolyse doivent être à leurs niveaux hauts pour que l'efficacité du traitement soit élevée. Ces effets sont contraires à ceux des paramètres tels que la concentration initiale et le pH initial de l'effluent qui doivent être à leurs niveaux bas pour obtenir de meilleurs taux d'élimination. Les études ont aussi montré que les électrodes en aluminium sont plus efficaces que celles en fer. A la suite du PFC, des modèles de second degré ont été établis à travers un PCC pour modéliser les taux d'abattement des orthophosphates et les masses des boues produites, ce qui a abouti à une optimisation multiréponse. Cette optimisation a consisté à rechercher les valeurs des facteurs qui maximisent les taux d'abattement tout en minimisant la masse des résidus métalliques. Les conditions optimales obtenues avec les électrodes sont les suivantes : électrodes d'aluminium (intensité de courant = 1,09 A, concentration des phosphates = 48,55 mg/L, pH initial = 4 et le temps d'électrolyse = 59 min) et électrodes en fer (intensité de courant = 0,85 A, concentration des phosphates = 26,8 mg/L, pH initial = 3 et le temps d'électrolyse = 47,48 min). Sous ces conditions, 99,33% de phosphates ont été éliminés utilisant les électrodes en aluminium avec un résidu métallique de 2,1 g. En comparaison, 80,74% de phosphates ont été éliminés utilisant les électrodes de fer

avec un résidu métallique de 1,01 g. Les coûts spécifiques de traitement estimés dans les conditions optimales révèlent des valeurs de 16920 et 10193 FCFA/kg de phosphates éliminés respectivement pour l'aluminium et le fer. L'on a pu observer qu'un nombre élevé d'électrodes, une distance faible, une masse faible d'électrolyte ainsi que la connexion avec les anodes hybrides et avec l'aluminium comme cathode seraient avantageux pour le traitement des phosphates.

III.2 TRAITEMENT INDIVIDUEL DES NITRATES EN MILIEU AQUEUX SYNTHETIQUE

Comme mentionné dans la synthèse bibliographie, des chercheurs ont déjà montré un grand intérêt pour le procédé d'EC dans la dénitrification des eaux. Les travaux ont montré que plusieurs paramètres principaux tels que l'intensité du courant, le temps d'électrolyse, le pH initial, le type d'électrodes et le type d'électrolyte influencent le processus. Une étude de criblage et de hiérarchisation des facteurs est donc nécessaire avant d'optimiser le processus. Cette partie du travail a pour objectif de modéliser et d'optimiser les paramètres influents par l'utilisation de la MSR. Il s'agira d'abord de cribler et d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé en utilisant un plan de Plackett et Burman (PPB). Ensuite, nous procéderons à la recherche des conditions optimales de traitement à partir d'un plan de Box-Behnken (PBB). Les effets d'autres facteurs tels que la concentration initiale et le type de combinaison seront étudiés dans les conditions optimales obtenues avec les plans de Box-Behnken afin d'améliorer l'efficacité du procédé.

III.2.1. RESULTATS DU PLAN DE PLACKETT ET BURMAN

III.2.1.1 Etude du criblage des facteurs

Afin de détecter les facteurs d'influence et leurs effets sur l'élimination des nitrates par le procédé d'EC, un plan de criblage de Plackett et Burman a été utilisé. Les taux d'élimination des nitrates (%) des huit expériences sont résumés dans le **Tableau 23**. Selon le **Tableau 23**, on observe une grande variation des réponses. Les taux d'élimination des nitrates (réponses) varient de 19,58 à 81,91% avec un écart-type élevé de 11,85 montrant ainsi une influence significative d'au moins un facteur sur le processus de traitement. Le plus fort taux d'élimination des nitrates est de 81,91% (essai N°7). Ce taux est obtenu en utilisant des électrodes d'aluminium pour un courant de 2 A, un pH 4 et du sulfate de sodium comme électrolyte pendant 60 minutes de traitement. Le plus faible taux est de 19,58% (essai N°8), cela a été obtenu avec

des électrodes en fer pour un courant de 0,5A, pH 4 et du sulfate de sodium comme électrolyte pendant une durée de traitement de 20 minutes.

Tableau 23 : Résultats du PPB

N° Essai	Plan d'expérimentation					Taux d'abattement (%)
	U ₁ (A)	U ₂ (min)	U ₃	U ₄	U ₅	
1	2	60	10	Fe	NaCl	57,08
2	0,5	60	10	Al	Na ₂ SO ₄	35,75
3	0,5	20	10	Al	NaCl	31,5
4	2	20	4	Al	NaCl	54,33
5	0,5	60	4	Fe	NaCl	30,66
6	2	20	10	Fe	Na ₂ SO ₄	21,92
7	2	60	4	Al	Na ₂ SO ₄	81,91
8	0,5	20	4	Fe	Na ₂ SO ₄	19,58
Ecart-type de la réponse : 11,85						

Pour comprendre le criblage des facteurs ainsi que leurs effets sur l'abattement, les coefficients du modèle, l'écart-type commun ainsi que les coefficients de détermination ont été calculés avec le logiciel NemrodW. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Coefficients du PPB et leurs significativités

Nom	Coefficient des effets	Significativité
Effet moyen (b_0)	41,591	Significatif
Courant (b_1)	12,219	Significatif
Temps (b_2)	9,759	Significatif
pH (b_3)	-5,029	Possible
Type d'électrode (b_4)	9,281	Significatif
Type d'électrolyte (b_5)	1,801	Non significatif
Coefficient de détermination (R^2)		0,911
Ecart-type des coefficients (σ)		4,191

La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 0,911$ est une valeur très proche de 1, ce qui signifie que les réponses enregistrées sont bien adaptées au modèle polynomial. En comparant l'écart-type commun des coefficients $\sigma = 4,191$ avec les coefficients de chaque facteur, quatre facteurs parmi les cinq initialement soumis à notre étude influencent le taux d'élimination des nitrates. Ce sont l'intensité du courant (U_1), le temps de traitement (U_2), le pH de la solution (U_3) et le type d'électrode (U_4)).

L'importance des effets de ces facteurs est confirmée par le diagramme de Pareto indiquant les contributions des facteurs (**Figure 34**). D'après le diagramme, il apparaît que

l'intensité du courant, la durée du traitement, le type d'électrode et le pH contribuent respectivement à 41,56 %, 26,51 %, 23,97 % et 7,04 % avec un pourcentage cumulé de 99,01 %. Le facteur X_5 (type d'électrolyte) contribue pour 0,99%, il n'influence donc pas le processus.

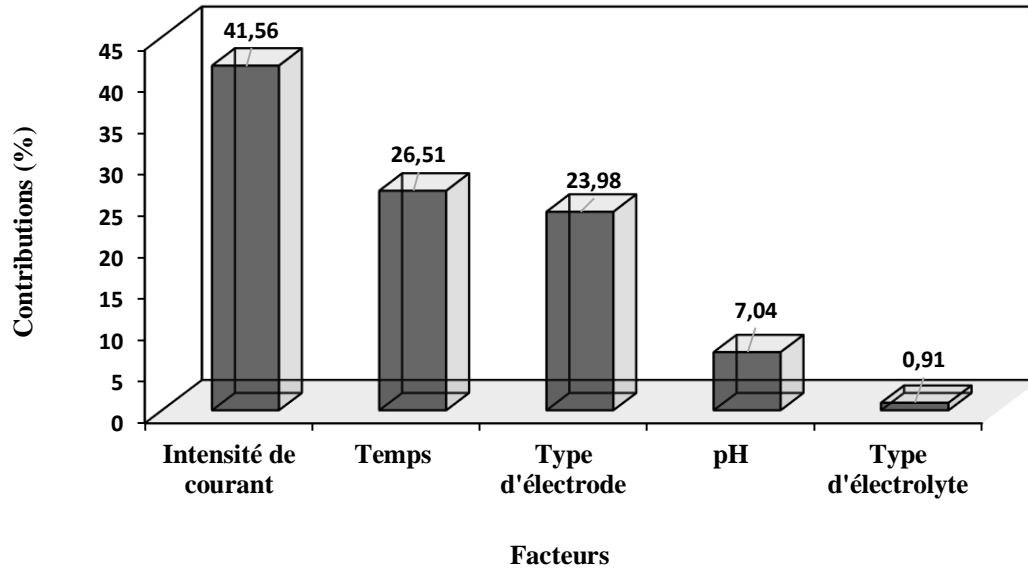


Figure 34 : Diagramme de Pareto du PPB

III.2.1.2 Effet des facteurs d'influence sur la réduction des nitrates par EC

III.2.1.2.1. Effet de l'intensité de courant et du temps

A partir du **Tableau 24**, le signe positif des coefficients ($b_1 = +12,219$ pour X_1 et $b_2 = +9,759$ pour X_2) indique qu'un courant élevé de 2 A et une durée de traitement longue de 60 min sont favorables à de meilleurs taux d'abattement des nitrates. Dans toutes les études antérieures, l'intensité de courant et le temps d'électrolyse ont des effets cruciaux sur le processus d'EC car le dosage des coagulants métalliques dans le milieu aqueux ainsi que le dégagement de l'hydrogène gazeux dépendent de ces paramètres. Les effets de ces paramètres dans la présente étude sont en accord avec certains résultats de la littérature [114,127,174–176]. Ces travaux ont révélé que les augmentations de l'intensité de courant et du temps d'électrolyse permettent d'améliorer l'abattement des nitrates. En effet, les augmentations de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse entraînent la production plus importante de cations métalliques et d'ions hydroxydes selon la loi de Faraday [127], ce qui permet une augmentation des quantités d'hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ou de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$) dans le milieu aqueux [174]. Ces hydroxydes métalliques ont de grandes surfaces qui élimineraient les nitrates par adsorption ou par piégeage pendant leur croissance [177]. Le temps d'électrolyse définit également le temps de contact pendant l'adsorption des nitrates à la surface des hydroxydes

métalliques, ce qui augmente l'efficacité du processus. En outre, la durée du traitement et l'intensité du courant permettent de contrôler la vitesse de réaction d'oxydoréduction dans le réacteur. En augmentant ces paramètres, davantage d'électrons seraient disponibles à l'interface cathode/milieu aqueux, ce qui réduit électrochimiquement les nitrates en azote ammoniacal [24] ou augmenterait la production des bulles d'hydrogène bénéfiques à l'élimination des nitrates par flottation [176].

III.2.1.2.2. Effets du type d'électrode

Le signe positif du coefficient b_4 (+ 9,281) du **Tableau 24** suggère que l'utilisation d'électrodes en aluminium est favorable à des taux élevés d'élimination des nitrates par rapport à celles en fer. Ce résultat est en accord avec plusieurs résultats de la littérature [123,128,129,178]. En fait, le matériau de l'électrode détermine la nature de l'espèce coagulante introduite dans l'eau. Ces espèces n'ont pas la même capacité de coagulation et d'adsorption des polluants. Govinda *et al.* [123] avaient comparé la teneur des nitrates contenue dans les floes obtenus après avoir utilisé successivement l'aluminium et le fer comme anodes et le graphite comme cathode. Sous les mêmes conditions opératoires, 58% et 87% d'abattements de nitrates avaient été obtenus respectivement avec le fer et l'aluminium. Cette étude a aussi révélé l'adsorption de 31 mg.L⁻¹ et 66 mg.L⁻¹ dans les boues obtenues respectivement avec le fer et l'aluminium. L'hydroxyde d'aluminium a donc une forte capacité de coagulation et d'adsorption comparée aux hydroxydes de fer. De plus, avec les électrodes en aluminium, une dissolution chimique du métal est complémentaire à la quantité de métal dissous électrochimiquement dépassant le niveau théorique estimé par la loi de Faraday, ce qui améliore le taux d'élimination des nitrates [129].

III.2.1.2.3. Effet du pH initial

Le signe négatif b_3 (-5,029) du pH (**Tableau 23**) indique que le traitement à pH 4 est favorable à une élimination des nitrates par rapport à un pH 10. Cela est dû au fait que, dans des conditions fortement alcalines, les espèces majoritaires dans la solution se présentent sous les formes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ [111,122]. Ces espèces ont une faible activité coagulante qui pourrait réduire l'efficacité du processus. De plus, à pH basique, les quelques hydroxydes métalliques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$) présents dans le milieu ont des surfaces négatives qui repousseraient les ions nitrates chargés négativement [122]. Cela est donc défavorable à leur adsorption par les hydroxydes métalliques.

L'utilisation du PPB a permis de trouver des résultats intéressants. Avec un très petit nombre d'essais, nous avons trouvé des résultats similaires à ceux de certains chercheurs utilisant la méthode traditionnelle (OFAT). À la fin du test de criblage, trois facteurs ont été sélectionnés à savoir l'intensité du courant (U_1), le temps d'électrolyse (U_2) et le pH initial de l'effluent (U_3). Vu que l'électrode d'aluminium est plus efficace, elle sera utilisée pour optimiser le processus. Par ailleurs, bien que le type d'électrolyte ne soit pas influent, le signe positif de b_5 (1,801) a toutefois permis de choisir le chlorure de sodium comme électrolyte pour la suite des travaux. Dans la deuxième étape, la MSR basée sur le PBB sera utilisée pour trouver les conditions optimales de l'élimination des nitrates.

III.2.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT DES NITRATES

III.2.2.1. Modélisation des réponses obtenues

La modélisation de quatre réponses (le taux d'élimination des nitrates (Y_1), la concentration d'azote ammoniacal générée (Y_2), la masse de boue (Y_3) et le coût de l'opération (Y_4) est réalisé avec le PBB. La combinaison des variables indépendantes (l'intensité du courant (U_1), le temps d'électrolyse (U_2) et le pH initial de l'effluent (U_3)) permet d'obtenir les résultats des quinze essais (**Tableau 25**).

Tableau 25 : Résultats des essais du PBB pour le traitement individuel des nitrates

Essai N°	Plan d'expérimentation			Réponses			
	U_1 (A)	U_2 (min)	U_3	Taux d'abattement (%)	Ammonium généré (mg.L ⁻¹)	Masse des floes (g)	Coût de l'opération (FCFA/m ³)
1	0,5	20	7	45	5,4	0,232	114,124
2	2	20	7	65,57	7,2	1,199	476,44
3	0,5	60	7	70,98	16,2	0,989	414,392
4	2	60	7	82,26	23	3,303	1284,726
5	0,5	40	4	65,65	12,6	0,585	244,314
6	2	40	4	73,15	21,6	2,573	819,366
7	0,5	40	10	63,45	7,2	0,586	572,282
8	2	40	10	71,81	14,4	2,125	935,706
9	1,25	20	4	65,36	18	0,544	314,118
10	1,25	60	4	78,85	25,6	2,788	952,88
11	1,25	20	10	63,39	14,40	0,599	283,648
12	1,25	60	10	80,03	25,2	2,406	914,1
13	1,25	40	7	71,18	18	1,62	568,958
14	1,25	40	7	71,56	17,56	1,6	559,54
15	1,25	40	7	70	17,4	1,59	572,836
Ecart-type de la réponse				8,9	6,28	0,95	321,94

Il ressort du **Tableau 25** que les différentes réponses varient de façon significative (Y_1 entre 45 et 82,26 %, Y_2 entre 5,4 et 25,6 mg/L, Y_3 entre 0,232 et 3,303 g et Y_4 entre 114,124 et 1284,726 FCFA/m³) avec des écarts type respectifs de 8,9 ; 6,28 ; 0,95 et 321,94. Ces valeurs élevées des écarts-types montrent que les variations observées sur les réponses relèvent effectivement de la variation d'au moins un facteur dans leurs domaines d'étude. En outre, ces écarts-types sont supérieurs à ceux obtenus sur les expériences répétées au centre du domaine (0,81 ; 0,31 ; 0,015 ; 6,814, respectivement pour Y_1 , Y_2 , Y_3 et Y_4). Ce qui permet de conclure que les erreurs expérimentales, bien qu'elles existent, sont négligeables devant l'effet des facteurs sur la variation des réponses observées. Les facteurs expérimentaux influencent donc de façon significative les réponses expérimentales, ce qui permet de conclure que le domaine expérimental des facteurs choisis est bon.

L'analyse et l'interprétation des résultats par le logiciel NemrodW ont permis d'estimer les coefficients des modèles mathématiques des réponses (Eq III. 7 à Eq III.10) :

$$Y_1 = 70,913 + 5,964 X_1 + 9,100 X_2 - 0,541 X_3 - 4,177 X_1^2 - 0,784 X_2^2 + 1,778 X_3^2 - 2,322 X_1 X_2 + 0,215 X_1 X_3 + 0,788 X_2 X_3 \quad (\text{Eq III. 7})$$

$$Y_2 = 17,6533 + 3,1 X_1 + 5,625 X_2 - 2,075 X_3 - 5,7767 X_1^2 + 1,0733 X_2^2 + 2,0733 X_3^2 + 1,25 X_1 X_2 - 0,45 X_1 X_3 + 0,8 X_2 X_3 \quad (\text{Eq III. 8})$$

$$Y_3 = 1,603 + 0,851 X_1 + 0,864 X_2 - 0,097 X_3 - 0,145 X_1^2 - 0,028 X_2^2 + 0,009 X_3^2 + 0,337 X_1 X_2 - 0,112 X_1 X_3 - 0,109 X_2 X_3 \quad (\text{Eq III. 9})$$

$$Y_4 = 567,11 + 271,39 X_1 + 297,22 X_2 + 46,88 X_3 + 16,02 X_1^2 - 10,71 X_2^2 + 59,79 X_3^2 + 127 X_1 X_2 - 52,91 X_1 X_3 - 2 X_2 X_3 \quad (\text{Eq III. 10})$$

où X_1 , X_2 et X_3 sont respectivement les variables codées de l'intensité de courant, du pH et du temps de traitement.

A partir de ces équations (Eq III. 7 à 10), on peut voir que l'intensité du courant et le temps d'électrolyse influencent fortement les quatre réponses avec des effets positifs. L'effet du pH est faible sur les réponses, sauf dans le cas de l'ammonium généré où le coefficient est relativement élevé avec un signe négatif ($b_3 = -2,075$). Le pH initial du milieu a un effet négatif sur la formation d'ammonium. En ce qui concerne les interactions, il apparaît que l'interaction entre l'intensité du courant et le temps est la plus importante pour les quatre réponses.

III.2.2.2. Analyses statistiques des modèles quadratiques

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) sont résumés dans le **Tableau 26**.

Tableau 26 : Résumé de l'analyse statistique des modèles quadratiques du PBB pour le traitement individuel des nitrates

Réponses	Sources	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	p-value (%)
Y ₁	Regression	1055,78	9	117,3	177,27	0,562**
	Résidus	53,88	5	10,77	-	-
	Manque d'ajustement	52,56	3	17,52	26,4768	3,66*
	Erreur pure	1,32	2	66,17	-	-
	Total	1109,67	14	-	-	-
Y ₂	Regression	527,5080	9	58,6120	607,16	0,165**
	Résidus	25,0631	5	5,0126	-	-
	Manque d'ajustement	24,8700	3	8,2900	85,877	1,15*
	Erreur pure	0,1931	2	0,09650	-	-
	Total	552,5711	14	-	-	-
Y ₃	Regression	12,4723	9	1,3858	5939,1	0,0168 ***
	Résidus	0,1868	5	0,0374	-	-
	Manque d'ajustement	0,1864	3	0,0621	266,25	0,374**
	Erreur pure	0,0005	2	0,0002	-	-
	Total	12,6591	14	-	-	-
Y ₄	Regression	4,5719	9	0,5080	3334,694	0,03***
	Résidus	0,1534	5	0,0307	-	-
	Manque d'ajustement	0,1531	3	0,0510	335,04	0,298**
	Erreur pure	0,0003	2	0,0002	-	-
	Total	4,7253	14	-	-	-

*** p-value << 0.1%; ** p-value << 1%; * p-value << 5 %

Selon le **Tableau 26**, les F-values des modèles sont de 177,27 ; 607,1 ; 3334,694 et 5939,1, respectivement, pour Y₁ (taux d'abattement des nitrates), Y₂ (ammonium généré), Y₃ (masse des boues) et Y₄ (coût de l'opération). Les F-values sont supérieures à la valeur critique ($F_c = 4,77$) du tableau de Fischer avec des valeurs de probabilité faibles inférieures à 5% (0,566 ; 0,165 ; 0,0168 et 0,03 respectivement pour Y₁ ; Y₂ ; Y₃ et Y₄). Cela signifie que les modèles sont statistiquement significatifs et sont bien adaptés aux résultats expérimentaux. En outre, la faible probabilité du manque d'ajustement des modèles (3,66 ; 1,15 ; 0,374 et 0,298 respectivement pour Y₁ ; Y₂ ; Y₃ et Y₄) indique que le manque d'ajustement des modèles est significatif.

Les valeurs élevées des coefficients de détermination des quatre modèles montrent une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques ($R^2 = 0,951$ pour Y₁, $R^2 = 0,955$ pour Y₂, $R^2 = 0,968$ pour Y₃ et $R^2 = 0,985$ pour Y₄) (**Figure 35**). La figure

représente les valeurs prédites par les différents modèles en fonction des valeurs expérimentales. Les différents points sont presque alignés sur la première bissectrice avec une bonne corrélation, ce qui traduit une bonne conformité entre les données expérimentales et théoriques. Selon les valeurs des R^2 , un pourcentage élevé de la variation des réponses est expliqué par chacun des modèles. Seuls 4,9%, 4,5%, 3,2% et 1,5% de la variation totale ne peuvent être expliqués par les modèles empiriques respectivement pour l'abattement des nitrates, pour l'ammonium généré, la masse des boues et le coût de l'opération.

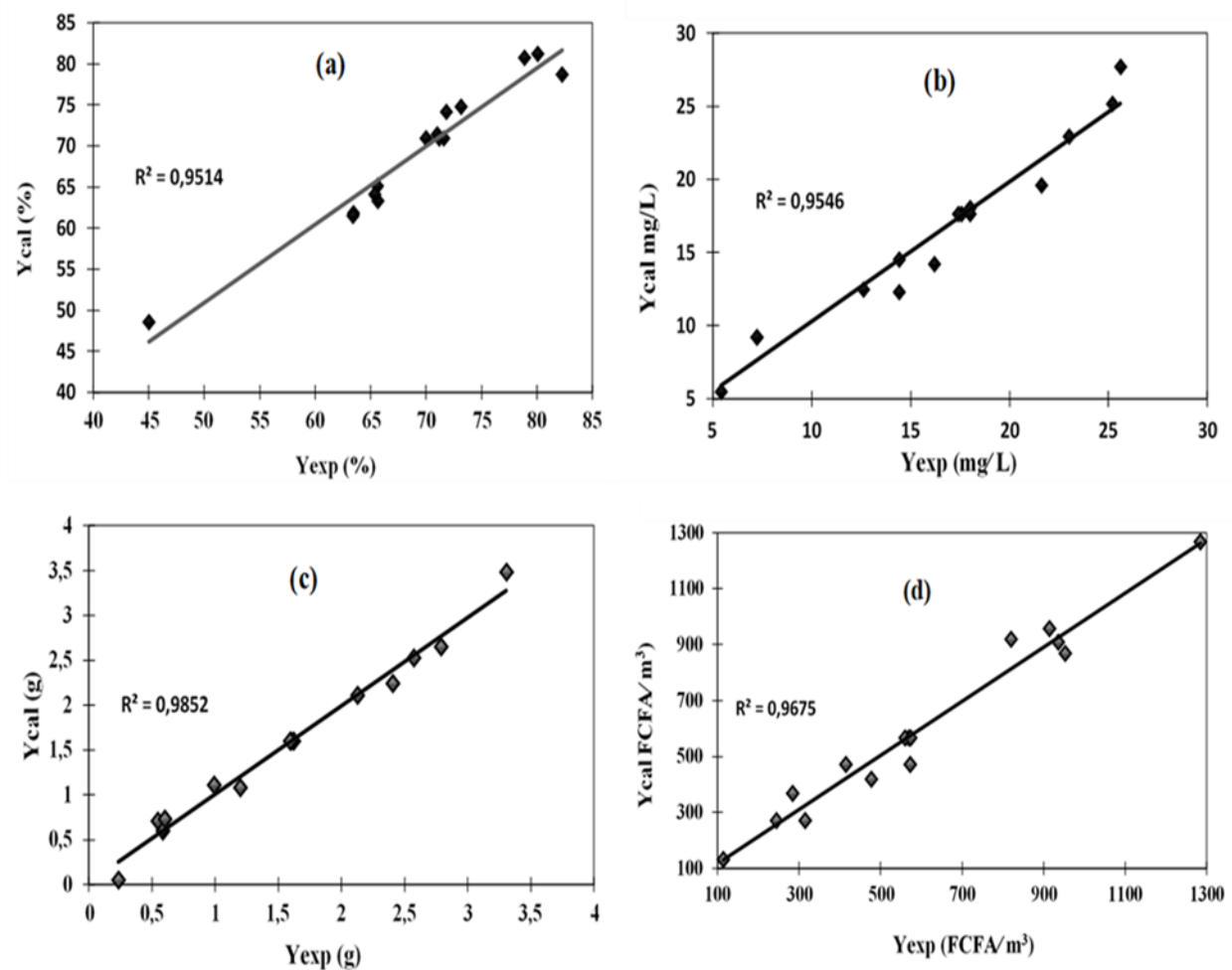


Figure 35 : Relation entre les réponses prédites et expérimentales pour (a) le taux d'élimination des nitrates (b) l'ammonium généré, (c) la masse de boue et (d) le coût de l'opération dans le cadre du traitement individuel des nitrates

III.2.2.3. Etude de l'effet des interactions par la méthode des surfaces de réponses

III.2.2.3.1. Interaction entre l'intensité de courant et le temps

Les **Figures 36-39** montrent l'interaction entre l'intensité du courant et le temps d'électrolyse sur l'évolution des quatre fonctions réponse.

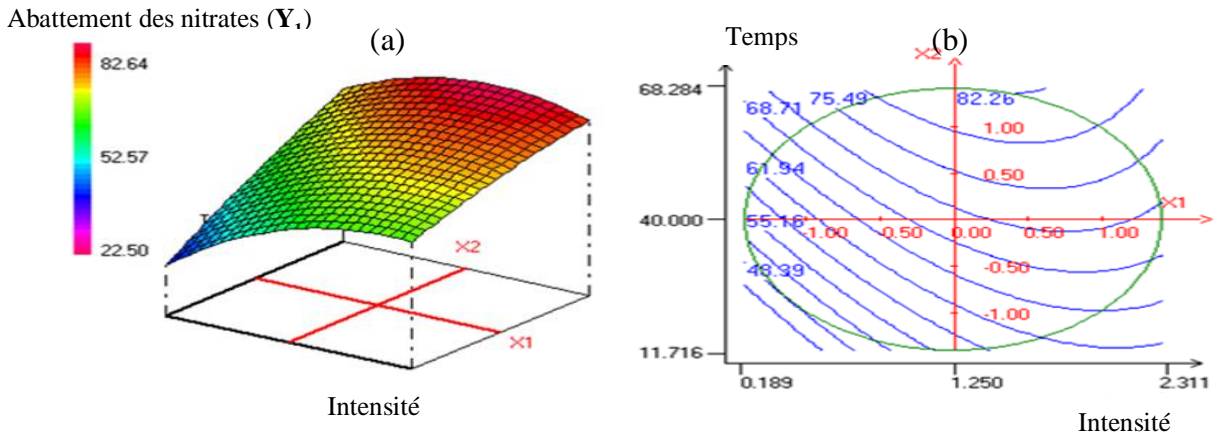


Figure 36 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du taux d'abattement des nitrates pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates

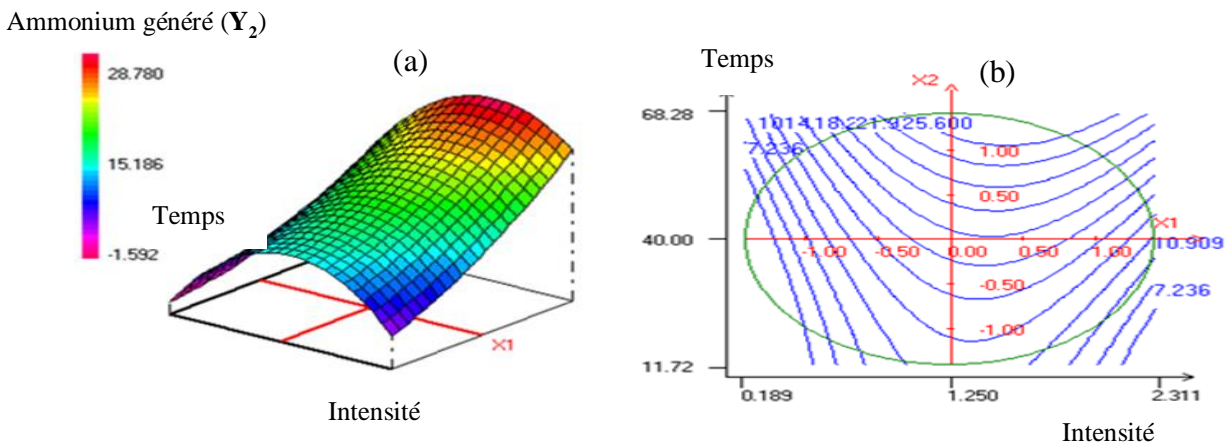


Figure 37 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de l'ammonium généré pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates

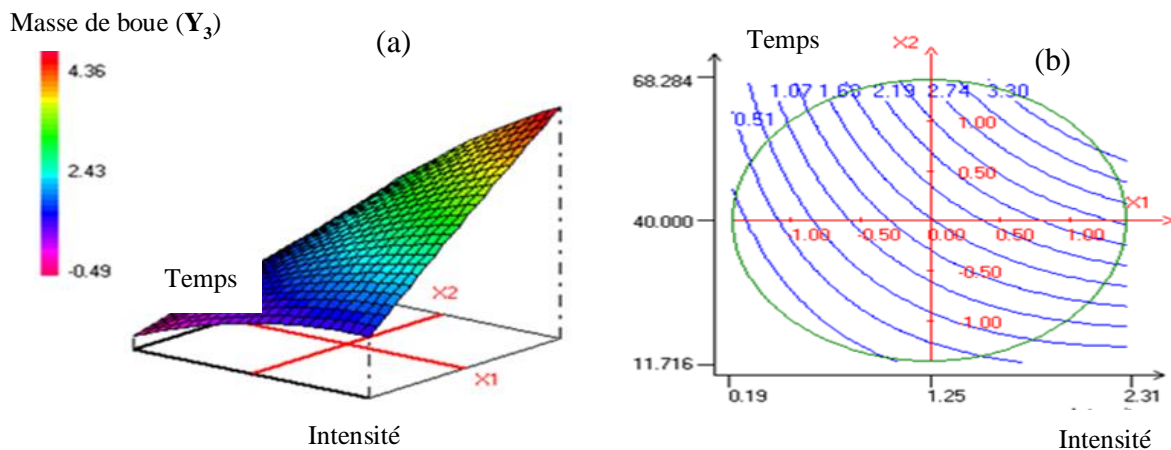


Figure 38 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de la masse de boue pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates.

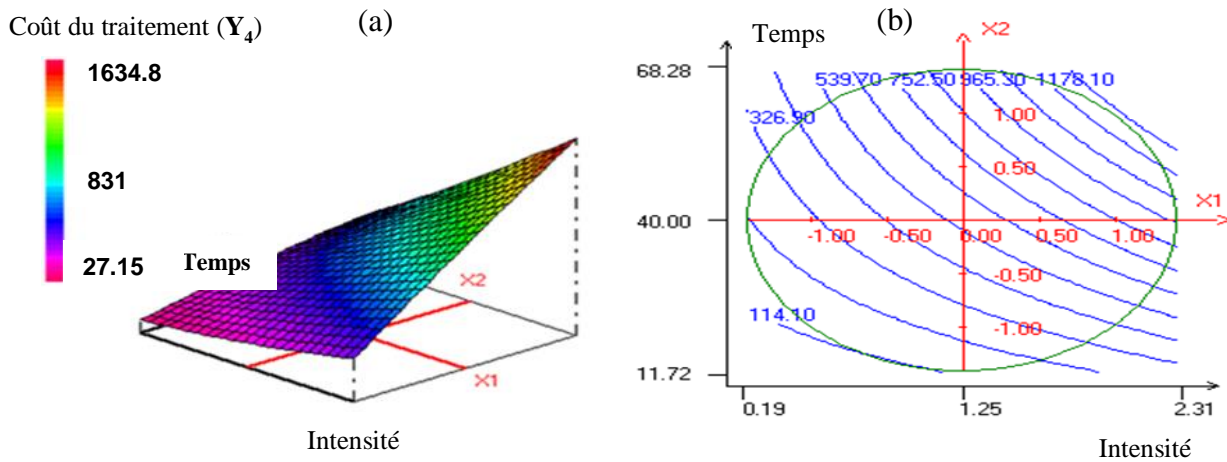


Figure 39 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du coût du traitement pour l'interaction intensité de courant – temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates.

La **Figure 36** (Le pH initial fixé à 7) montre qu'en augmentant à la fois l'intensité du courant et la durée de l'électrolyse, le taux d'élimination des nitrates augmente pendant le processus d'EC. L'efficacité de l'élimination des nitrates atteint environ 82,26 % pour une intensité de courant élevée (2 A) et un temps de réaction élevé (60 min). Cependant, la **Figure 37** montre que l'élimination des nitrates s'accompagne d'une production importante d'ammonium. Ce résultat a été également rapporté par des auteurs dans la littérature [50,123,179,180]. Selon la **Figure 37**, l'intensité du courant, variant de 0,5 à 1,25 A, entraîne une augmentation de l'ammonium généré, suivie d'une diminution de celui-ci. L'ammonium atteint 25,6 mg/L pour un courant de 1,25 A et une durée élevée de 60 min. Pour une intensité de courant élevée et une courte durée, on obtient une efficacité d'élimination d'environ 61,94%. Avec ce taux d'abattement, la masse éliminée en $N-NO_3^-$ est de 28,52 mg avec 9,62 mg de $N-NH_4^+$ produite en solution ($7,24 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour une intensité de courant faible (0,5 A) et une durée de traitement élevée (60 min), on enregistre environ 75% du taux d'élimination des nitrates. Cependant, l'augmentation de l'intensité du courant entraîne une production importante de boue (**Figure 38**). Ces floccs participeraient à l'adsorption d'une partie de l'ammonium généré et des nitrates non réduits [50]. Le phénomène d'adsorption et la réduction de l'ammonium en N_2 gazeux expliqueraient pourquoi la masse d'ammonium généré est toujours inférieure à celle des nitrates éliminés. Les mécanismes d'électroréduction et d'adsorption expliquent la diminution de la teneur des nitrates et la faible teneur en ammonium de l'eau traitée. Berkani *et al.* [129] ont montré que plus l'intensité du courant augmente, plus la masse d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ augmente et le taux d'élimination des nitrates est meilleur. La **Figure 38** montre également qu'en maintenant constante l'intensité de courant avec une durée de

traitement variant de 20 à 60 min, la quantité d'ammonium augmente jusqu'à atteindre environ 25 mg/L. Dans ce cas, l'électroréduction des nitrates en ammonium serait plus rapide que les phénomènes d'adsorption. Bien que les augmentations de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse soient favorables à l'élimination des nitrates, une augmentation du coût de traitement est observée (**Figure 39**). L'augmentation des taux d'élimination des nitrates nécessite donc un coût de traitement élevé. Selon les **Figures 36 et 39**, pour atteindre un taux de réduction des nitrates de 82,26 %, un coût de traitement élevé d'environ 1178,1 FCFA/m³ est nécessaire. L'effet de l'intensité de courant et du temps d'électrolyse sur le coût du traitement a été confirmé par Sharma *et al.* [176], Koparal *et al.* [181] et Nazlabadi *et al.* [182]. Ceci est dû au fait que la consommation d'énergie et la consommation d'électrodes sont des quantités qui sont fortement liées à l'intensité du courant et au temps d'électrolyse (Eq.I.45 et Eq.I.52).

III.2.2.3.2. Interaction entre l'intensité de courant et le pH

En fixant le temps d'électrolyse X_2 à sa valeur au centre, la forme du modèle permet de construire les courbes de surfaces de réponses et d'isoréponse des quatre réponses (**Figures 40-43**).

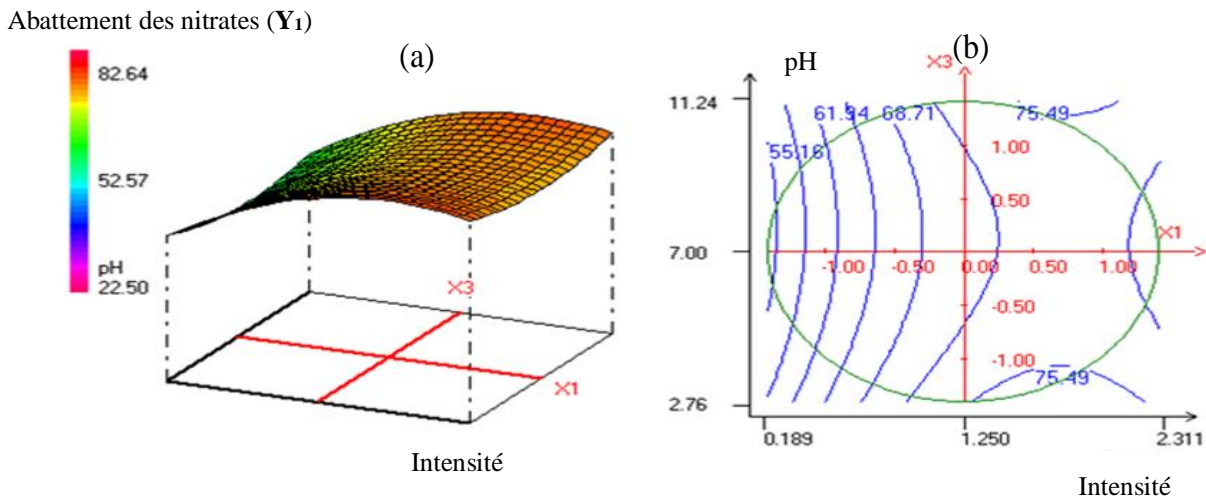


Figure 40 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du taux d'abattement des nitrates pour l'interaction intensité de courant – pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates

Ammonium généré (Y_2)

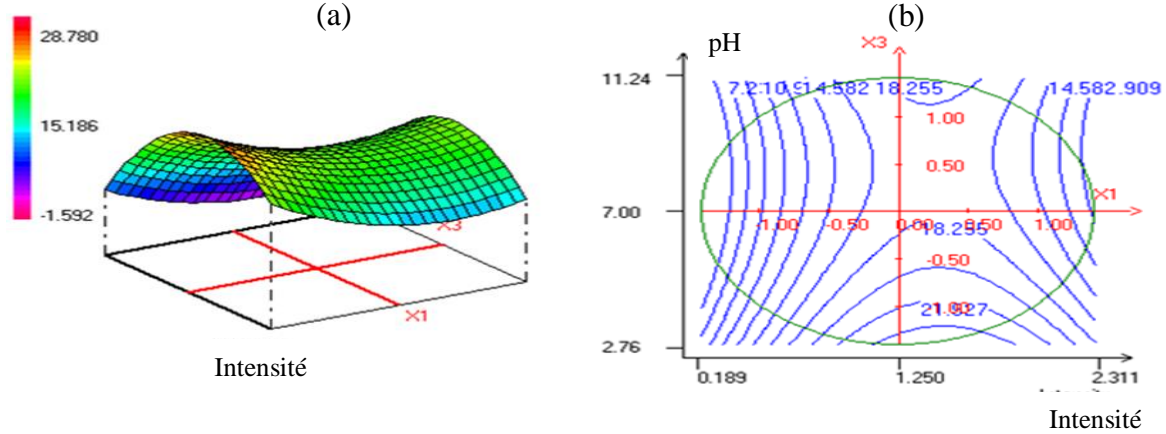


Figure 41 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de l'ammonium généré pour l'interaction intensité de courant –pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates

Masse de boue (Y_3)

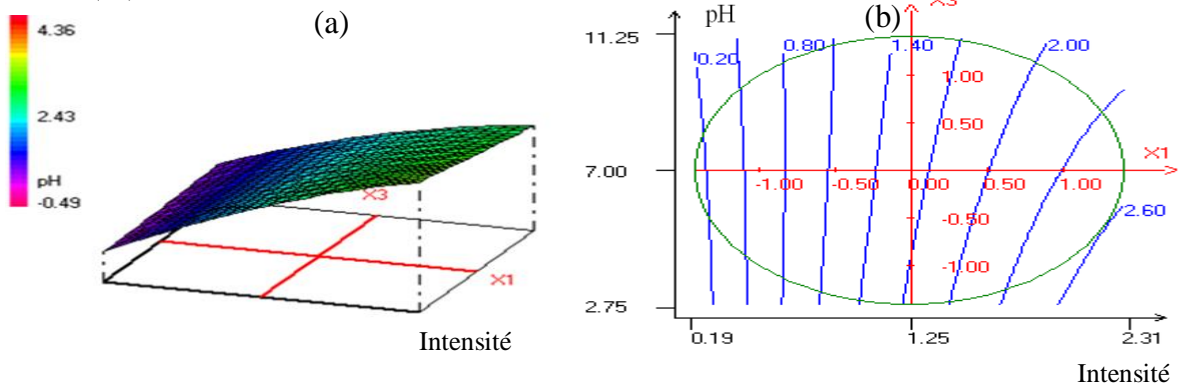


Figure 42 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution de la masse de boue pour l'interaction intensité de courant –pH dans le cadre du traitement individuel des nitrates

Coût du traitement (Y_4)

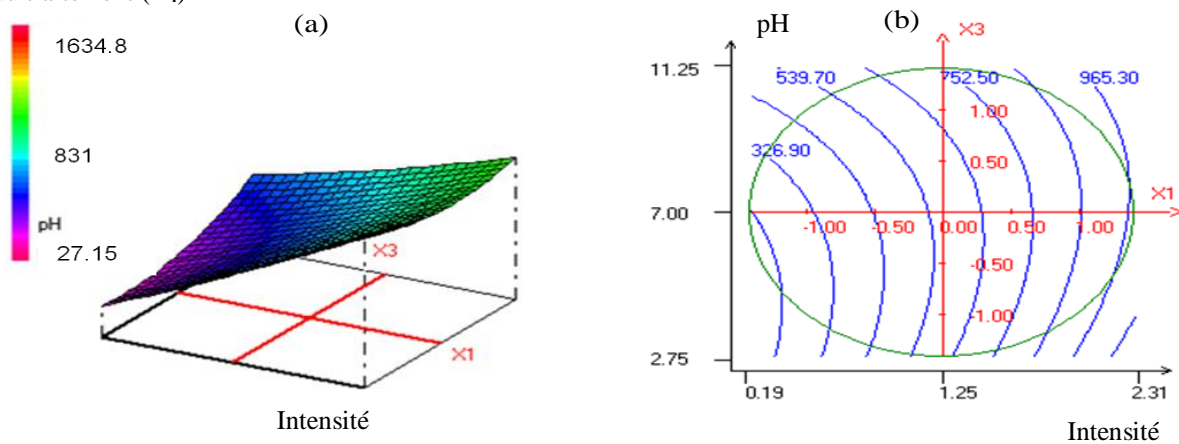


Figure 43 : Surface de réponse (a) et courbe d'isoréponse (b) montrant l'évolution du coût du traitement pour l'interaction intensité de courant –temps dans le cadre du traitement individuel des nitrates

On observe sur la **Figure 40** qu'avec une augmentation de l'intensité de courant entre 0,5 et 1,5 A, le taux d'abattement des nitrates croît rapidement jusqu'à atteindre environ 82,64% puis décroît lentement jusqu'à atteindre une valeur autour de 75,49%. Quant au pH, son influence est faible sur le taux d'abattement des nitrates. Avec la **Figure 41**, la quantité d'ammonium augmente avec l'augmentation du courant électrique jusqu'à la valeur de 1,25A puis décroît. Quant à l'influence du pH initial, l'on assiste à un effet contraire sur la formation de l'ammonium. L'ammonium diminue lorsque le pH augmente jusqu'à atteindre un palier autour de 18,55 mg.L⁻¹ à partir du pH égal à 7. La diminution de l'ammonium provient du fait que l'électroréduction des nitrates est consommatrice de protons (Eq I.22 à 26). Lorsque le pH augmente, la quantité de protons diminue ce qui réduit la transformation électrochimique des nitrates en ammonium. Cette diminution de l'ammonium pourrait aussi être due à l'adsorption plus prononcée de l'ammonium dans la plage de pH autour de la neutralité. Les **Figures 42** et **43** montrent que le pH initial de l'effluent n'a pas d'influence sur la production des boues et le coût du traitement.

III.2.2.4. Optimisation multiobjective

Dans cette partie, l'optimisation multiréponse du processus consiste à déterminer les valeurs de l'intensité de courant, du pH initial et du temps de traitement permettant de maximiser les taux d'élimination des nitrates tout en minimisant l'ammonium généré et le coût de l'opération. La même importance est attribuée à chaque réponse (facteur de pondération 1), ce qui permet d'avoir une désirabilité globale de la forme (Eq III. 11) :

$$D = (d_1 * d_2 * d_3)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq III. 11})$$

La réponse choisie est celle dont la désirabilité est élevée de 100%, ce qui a permis de ne faire aucun compromis pour satisfaire les critères attribués à chacune des réponses pour trouver les conditions optimales recherchées. Les conditions optimales prédites par les modèles sont indiquées dans le **Tableau 27**.

Tableau 27 : Conditions optimales du PBB pour le traitement individuel des nitrates

Factors (U _i)			Condition optimale prédite				Désirabilité
U ₁ (A)	U ₂ (min)	U ₃	Y ₁ (%)	Y ₂ (mg/L)	Y ₃ (g)	Y ₄ (FCFA/m ³)	
1,80	33,01	8,73	70,58	13,78	1,68	663,14	100%

Pour confirmer l'adéquation et la validité du modèle, trois expériences ont été réalisées dans des conditions de fonctionnement optimales prédites par les modèles. Le rendement d'élimination obtenu est de $73,8 \pm 1,05 \%$ ($88,56 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrates éliminés), l'ammonium généré de $12,02 \pm 2,2 \text{ mg.L}^{-1}$, la masse de boue de $1,8 \pm 0,33 \text{ g}$ et le coût d'exploitation de $720,2 \pm 110,8 \text{ FCFA/m}^3$. Les valeurs issues des vérifications expérimentales sont proches de celles obtenues par les modèles. Cela prouve la bonne corrélation entre les données prédites et les données expérimentales, confirmant ainsi l'éligibilité des modèles dans leur capacité à prédire les réponses expérimentales.

Par ailleurs, il est important de rappeler que le taux d'abattement obtenu (73,8%) correspond à une concentration résiduelle de $31,44 \text{ mg/L}$. Cette concentration résiduelle de nitrates est inférieure à la limite recommandée par l'OMS (50 mg.L^{-1}). Il est donc possible d'éliminer les nitrates et atteindre des niveaux en dessous des limites de l'OMS tout en minimisant l'ammonium généré et le coût du traitement.

III.2.3. INFLUENCE D'AUTRES FACTEURS

III. 2.3.1. Influence de la concentration initiale des nitrates

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale des nitrates sur l'efficacité d'élimination, les essais d'électrocoagulation ont été réalisés en faisant varier la concentration initiale des nitrates de 60 à 240 mg.L^{-1} . La **Figure 44** montre l'évolution de la concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps d'électrolyse pour différentes concentrations initiales (60, 120, 180 et 240 mg.L^{-1}). Le pH initial des solutions est fixé à 8,73, la masse de chlorure de sodium à 2 g et l'intensité de courant à 1,8 A.

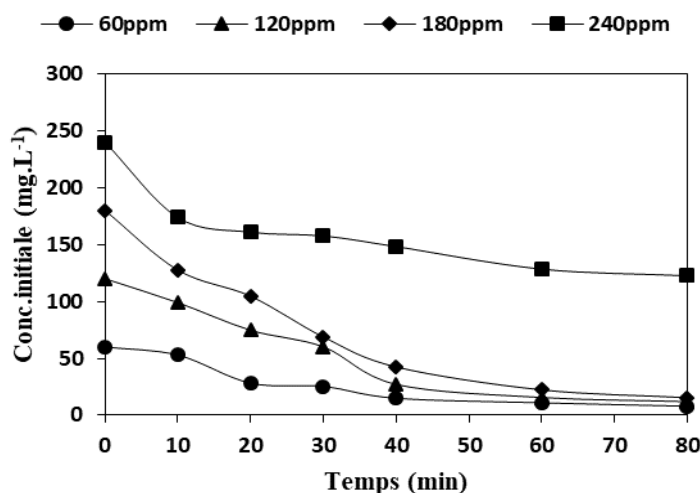


Figure 44 : Effet de la concentration initiale du nitrate : $I = 1,8 \text{ A}$; $\text{pH} = 8,73$ et $\text{NaCl} = 2 \text{ g}$ dans le cadre du traitement individuel des nitrates

A partir de la **Figure 44**, on constate que la concentration résiduelle des nitrates diminue avec le temps pour les différentes concentrations initiales en nitrates. Le temps nécessaire pour atteindre les limites acceptables de rejet (50 mg.L^{-1} selon l'OMS) augmente de 20 minutes à 80 minutes pour des concentrations initiales variant de 60 à 180 mg.L^{-1} . Après 40 minutes, la concentration résiduelle des nitrates dans la solution pour les expériences menées avec des concentrations initiales de 60, 120 et 180 mg.L^{-1} sont respectivement de 15,02 ; 27,22 et $45,53 \text{ mg.L}^{-1}$. Avec une concentration initiale très élevée de 240 mg.L^{-1} , la teneur résiduelle des nitrates est de $148,29 \text{ mg.L}^{-1}$ au bout de la même durée de traitement. Cette teneur est plus élevée que la concentration en nitrates admise dans les eaux de boisson. Plus la concentration initiale des nitrates est élevée, plus la teneur résiduelle dans l'eau traitée est élevée lorsqu'on se met dans les mêmes conditions opératoires. En d'autres termes, lorsque la concentration des nitrates est élevée dans le milieu aqueux, l'abattement est faible. L'effet de la concentration initiale des nitrates obtenu dans la présente étude coïncide avec ceux d'El-Shazly *et al.* [174], puis de Ghanbari *et al.* [183] et de Pak *et al.* [184]. Différentes raisons pourraient être à l'origine de ce résultat. Cela peut être dû au fait qu'avec un courant fixé et une durée de traitement déterminée, la quantité d'électrons, issue de l'oxydation de l'anode, reste insuffisante pour réduire électrochimiquement la quantité élevée de nitrates. En outre, la quantité des complexes d'hydroxydes métalliques produits serait insuffisante pour coaguler la quantité excessive de nitrates [183] car ils bloqueraient les sites d'adsorption des hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et diminuerait sa capacité à adsorber d'autres ions nitrates [174]. Il est également probable qu'en cas de concentration élevée de nitrates, ils rivaliseraient avec les ions chlorure lors du transfert du courant à l'anode. La concentration élevée des nitrates à la surface de l'anode aux dépens des ions chlorure encourage la formation d'un film passif sur la surface de l'anode diminuant ainsi la quantité des ions Al^{3+} dissous avec une diminution conséquente du pourcentage d'élimination des nitrates [122].

III. 2.3.2. Influence du type de connexion

Comme dans le cas du traitement des phosphates, les effets du type de matériaux et du type de combinaison des électrodes sur l'abattement des nitrates et l'ammonium généré ont été étudiés (**Figure 45**). Comme indiqué sur cette figure, les teneurs résiduelles des nitrates et la quantité d'ammonium générée par les différentes combinaisons d'électrodes anode-cathode ; 5Fe/5Fe, 5Al/5Al, 5Al/5Fe; 5Fe /5Al; 2Al+3Fe /5Al sont respectivement 63,9; 36 ; 69,53 ; 74 et $68,08 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le premier et 9,8 ; 14,06 ; 7,71 ; 8,5 et $8,75 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le second. Le taux

d'élimination des nitrates et la quantité d'ammonium générée dépend du type de connexion ainsi que du matériau constituant les électrodes.

On constate que la combinaison 5Al/5Al permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination des nitrates. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Majlesi *et al.* [128] et Berkani *et al.* [129]. Berkani *et al.* [129] ont comparé différentes combinaisons d'électrodes en mode discontinu pendant le traitement de 200 mg.L⁻¹ de nitrates en milieu synthétique. Ils ont observé une efficacité d'élimination élevée de 80% avec les électrodes en aluminium. Ces résultats pourraient s'expliquer par la neutralisation des ions hydroxydes par l'acidité de Lewis de l'aluminium, induisant ainsi un effet tampon maintenant le pH final du milieu entre 7 et 8. Cette plage de pH serait favorable à la formation de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃, bénéfique à l'adsorption des nitrates [22,30]. Il est important de rappeler que les résultats obtenus sont contraires à ceux observés par Malakootian *et al.* [126].

En termes de production d'ammonium, c'est la combinaison Al/Al qui produit une grande quantité d'ammonium. Ce constat est évident dans la mesure où c'est cette combinaison présente une grande sélectivité en termes d'élimination de nitrates. Il y a eu donc une grande quantité de nitrates qui est convertie en ammonium.

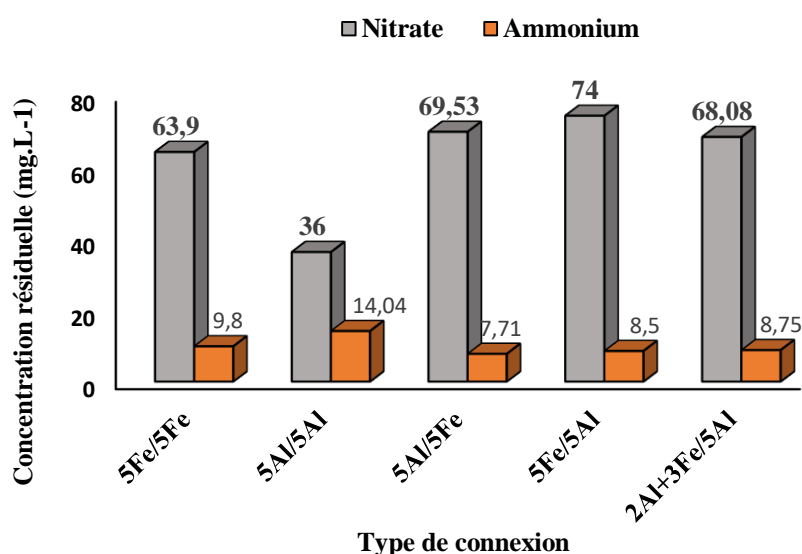


Figure 45 : Effets du type de connexion et du type de matériel sur les taux d'abattement des nitrates et sur l'ammonium généré dans le cadre du traitement individuel des nitrates

III.2.4. ANALYSE DES BOUES GENEREES

Avec les électrodes en aluminium, la boue générée dans les conditions optimales a été analysées par diffraction aux rayons X (DRX) et par infrarouge à transformée de fourrier (IR-TF) (**Figure 46**).

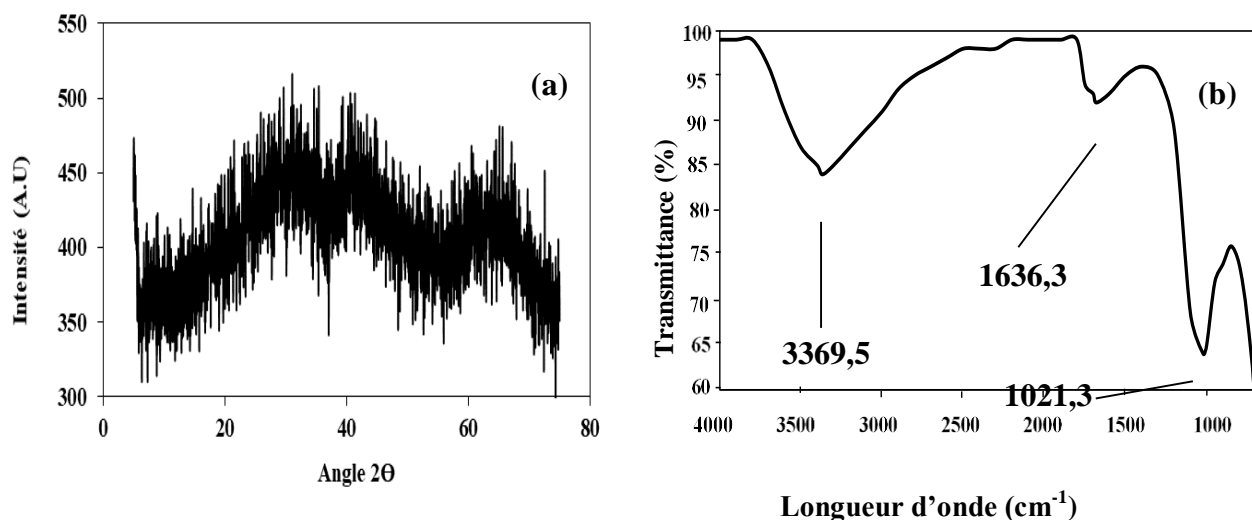


Figure 46 : Spectres DRX (a) et IR (b) des boues obtenues lors du traitement individuel des nitrates avec les électrodes en aluminium

La **Figure 46a** présente des pics de diffraction très larges et de faible intensité aux angles 2θ de 31° , 41° et 64° attribuables aux précipités d'hydroxyde d'aluminium [123]. Ces larges bosses et de faible intensité indiquent que la boue est amorphe ou de nature cristalline très pauvre [185]. Combiné à l'analyse IR, d'autres informations complémentaires ont été tirées. En effet, le spectre IR de la **Figure 46b** présente un pic net et fort à $3369,5 \text{ cm}^{-1}$ dû à la vibration d'étirement du groupe fonctionnel – OH dans les structures $\text{Al}(\text{OH})_3$ et une vibration courbée de H-O-H à $1636,3 \text{ cm}^{-1}$. Une bande d'adsorption s'est signalée à la fréquence de $1021,3 \text{ cm}^{-1}$ qui pourrait être caractéristique de la flexion Al – O – H [185].

A partir des spectres DRX et IR, du nitrate n'a pas été détecté dans la phase cristalline de la boue séchée. Cependant, pour vérifier la présence des différents composés de l'azote, la boue a été dissoute dans l'acide sulfurique concentré [123]. Ensuite, nous avons ajouté de l'eau distillée jusqu'à atteindre le volume du réacteur. La mesure des teneurs en composés azotés, révèlent une teneur de $8,01 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrates, $3,02 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ammonium et $0,032 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrite. Ce résultat montre qu'une partie des nitrates ainsi que ces sous-produits ont été piégés par les boues produites pendant le traitement. Les analyses de l'eau traitée et de la boue viennent donc confirmer que les nitrates sont éliminés par réduction en ammonium et par adsorption.

III.2.5. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC D'AUTRES ETUDES DE LA LITTERATURE

Lors de l'élimination des nitrates par EC, l'évaluation de l'ammonium généré a déjà été rapportée par Yehya *et al.* [50] et Govinda *et al.* [123]. Cependant, la modélisation de

l'ammonium généré par la MSR n'avait jamais été faite. Il pourrait donc être intéressant de comparer les résultats de la présente étude avec ceux trouvés dans la littérature travaillant dans des réacteurs en mode batch et utilisant la méthode traditionnelle. Ces résultats portant sur l'élimination des nitrates ont été présentés dans le **Tableau 28**.

Tableau 28 : Comparaison des résultats du traitement individuel des nitrates avec quelques travaux de la littérature

Types d'eaux usées	Electrodes	Conditions optimales	Taux d'élimination NO_3^- (%)	NH_4^+ généré (mg.L ⁻¹)	Ref.
Eau synthétique	Al/Al	I = 2,5 A C _i = 200 mg/L pH _i = 9 t = 90 min	88,89	44,8	[114]
Eau synthétique	Al/Al	I = 4,5 A C _i = 200 mg/L pH _i = 7 t = 120 min	75,39	6,4	[50]
Eau synthétique	Al/Fe	j = 25 mA/cm ² C _i = 443 mg/L pH _i = 7 t = 180 min	92	25,6	[123]
Eau synthétique	Fe/Fe	j = 25 mA/cm ² C _i = 443 mg/L pH _i = 7 t = 180 min	80	19,2	[123]
Eaux synthétiques	Al/Al	j = 21 mA/cm ² C _i = 111 mg/L pH _i = n. d. t = 45 min	77,66	12,0	[180]
Eau synthétique	Al/Al	j = 1.64 mA/cm ² C _i = 120 mg/L pH _i = 8,73 t = 33 min	73,8	12,02	Présente étude

Ref. : références, C_i : Concentration initiale, pH_i : pH initial, t : temps, j : densité de courant, OI : Osmose inverse, p.d.: pas détectée

Conclusion partielle

On peut retenir à travers ce chapitre que le procédé d'EC, utilisant des électrodes de fer et d'aluminium, peut permettre de réduire la teneur en nitrates jusqu'à une valeur inférieure à celle préconisée par l'OMS. La méthode traditionnelle a été remplacée par les plans d'expériences, ce qui a permis de réduire le nombre d'expériences. Les résultats obtenus dans cette étude concordent avec ceux de la littérature. Le plan de Plackett et Burman, appliqué en

premier lieu, a permis d'identifier le courant d'intensité, le temps d'électrolyse, le pH et le type d'électrodes comme paramètres qui influencent le plus l'abattement des nitrates avec des contributions respectives de 41,56 ; 26,51 ; 23,97 et 7,04%. Ce plan a aussi révélé qu'une intensité de courant élevée, un temps d'électrolyse longue, un pH initial bas ainsi que l'utilisation d'électrodes en aluminium sont favorables à des taux d'élimination de nitrates élevés. Par la suite, le plan de Box-Behnken a été utilisé pour modéliser l'élimination des nitrates, l'ammonium généré, la masse de boues et le coût de traitement. Le critère d'optimisation était de maximiser le taux d'élimination des nitrates tout en minimisant l'ammonium résiduel et le coût de l'opération. Dans ces conditions expérimentales, 73,8% des nitrates ont été éliminés produisant 12,02 mg/L d'ammonium et 1,8 g en masse de résidus métalliques. Cette performance correspond à un coût de traitement de 720,2 FCFA/m³. Ces valeurs sont proches de celles prédites permettant de conclure que la MSR basée sur les PBB est une technique statistique puissante pour prédire et optimiser l'élimination des nitrates par le procédé d'EC. La concentration initiale des nitrates et le type de connexion ont aussi fait l'objet d'étude dans les conditions optimales obtenues avec les surfaces de réponses. Il ressort que la concentration initiale a un effet négatif et que la connexion Al/Al était plus efficace parmi les différents types de connexion.

III.3. TRAITEMENT SIMULTANE DES PHOSPHATES ET DES NITRATES: APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES SUR UN EFFLUENT REEL

Dans les sections III.1 et III.2, des résultats sur l'élimination individuelle des phosphates et des nitrates ont été présentés en milieu synthétique. Bien qu'il existe une littérature abondante portant sur le traitement des nitrates et phosphates par électrocoagulation, peu d'études ont été rapportées sur l'optimisation des paramètres opératoires dans le cadre d'un traitement simultané des deux polluants. Dans ce chapitre, des résultats seront présentés et discutés sur l'effet des paramètres sur le processus de traitement simultané des deux polluants ainsi que sur l'optimisation du processus de traitement. La méthodologie de surface de réponses sera utilisée pour modéliser le processus et pour optimiser simultanément l'élimination des deux polluants de l'eau. Enfin, les conditions optimales obtenues seront appliquées sur un effluent réel.

III.3.1. EFFETS DES PARAMETRES SUR LE PROCESSUS DE TRAITEMENT SIMULTANE DES PHOSPHATES ET DES NITRATES EN MILIEU SYNTHETIQUE

L'élimination simultanée des nitrates et des phosphates a été réalisée en faisant varier les types de combinaison (anode/cathode), la concentration initiale des nitrates, l'intensité de courant, le temps de traitement et le pH initial de l'effluent.

III.3.1.1. Influence du type de connexion

L'effet du type d'électrode est mis en évidence par la **Figure 47**. Les deux types d'électrodes ont été arrangés suivant différentes configurations. L'électrolyse est réalisée à une intensité de courant de 2 A pour une durée de 30 minutes. La solution traitée contient initialement 100 mg.L⁻¹ d'orthophosphates et 100 mg.L⁻¹ de nitrates.

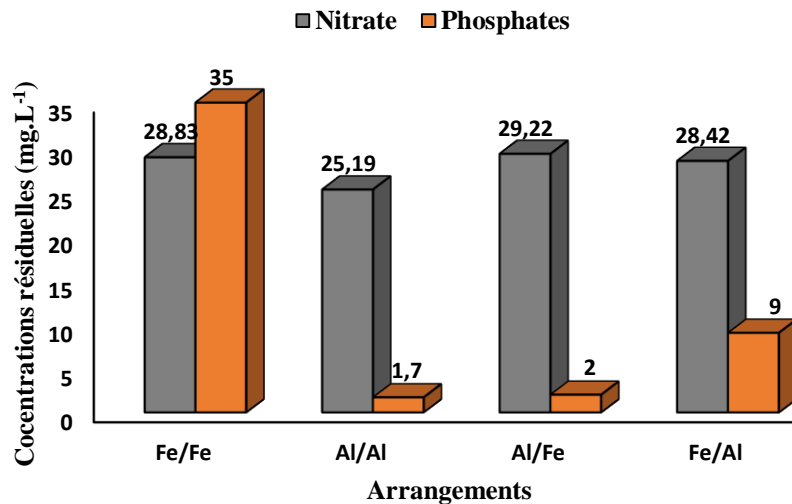


Figure 47 : Effet du type de matériel d'électrodes sur le traitement simultané des deux nutriments

A partir de la **Figure 47**, on peut voir que les concentrations résiduelles des phosphates et des nitrates dépendent de la nature et du type de combinaisons des électrodes. Avec les combinaisons Fe/Fe, Al/Al, Al/Fe et Fe/Al, les teneurs résiduelles des ions phosphates sont respectivement de 35 ; 1,7 ; 2 et de 9 mg.L⁻¹. Les résultats indiquent que la connexion Al/Al conduit à une meilleure efficacité d'élimination des phosphates avec un taux d'élimination de 98,3%. Inversement, les concentrations résiduelles des nitrates varient peu, elles sont respectivement de 28,83 ; 25,19 ; 29,22 et de 28,42 mg.L⁻¹. La variation du type de combinaison influence peu l'élimination des nitrates, cependant sa concentration résiduelle est relativement faible avec la combinaison Al/Al.

III.3.1.2. Effet de la concentration initiale des nitrates sur l'efficacité du procédé et sur la génération de l'azote ammoniacal

L'influence de la teneur initiale des nitrates a été étudiée avec les deux types d'électrodes (anodes/cathodes) : 5Al/5Al et 5Fe/5Fe. Différents mélanges contenant initialement 100 mg.L⁻¹ et des concentrations différentes de nitrates (de 50 à 500 mg.L⁻¹) ont été préparés. Ces solutions ont été traitées dans les mêmes conditions opératoires. Les différents résultats sont illustrés par les **Figures 48 et 49**.

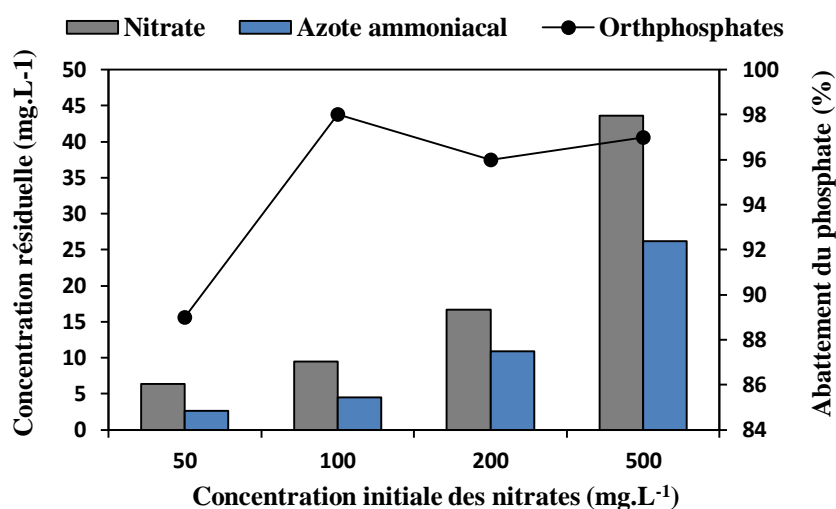


Figure 48 : Effets de la concentration initiale des nitrates sur l'élimination des phosphates et l'ammonium généré avec les électrodes d'aluminium

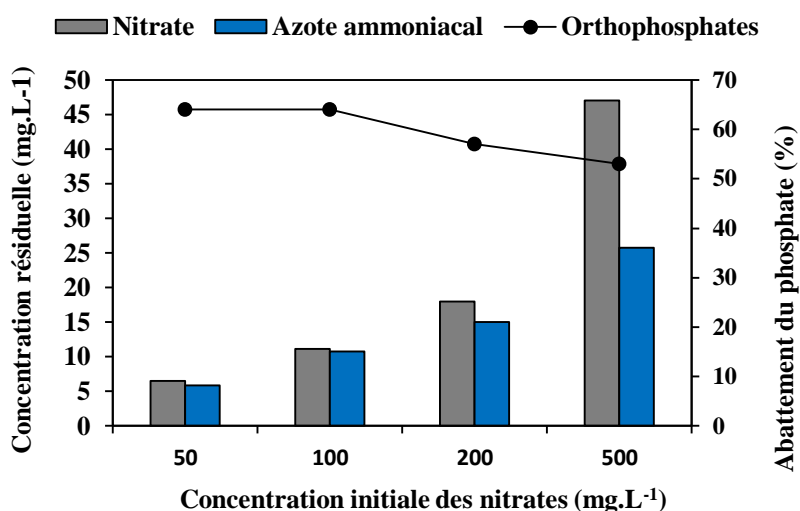


Figure 49 : Effets de la concentration initiale des nitrates sur l'élimination des phosphates et l'ammonium généré avec les électrodes de fer

A partir des **Figures 48** et **49**, il apparaît que lorsque les teneurs initiales des nitrates augmentent de 50 ; 100 ; 200 et 500 mg.L⁻¹ alors les concentrations restantes dans le milieu aqueux augmente également en prenant respectivement les valeurs 6,33; 9,49; 16,66 et 43,63 mg.L⁻¹ pour l'aluminium et 6,51 ; 11,17 ; 18 et 47 mg.L⁻¹ pour le fer. Cela s'expliquerait par un nombre insuffisant d'électrons disponibles ou d'hydroxydes métalliques capables de réduire électrochimiquement les nitrates ou d'adsorber ces teneurs de nitrates de plus en plus élevées dans le milieu. Par ailleurs, la quantité d'ammonium augmente dans l'eau bien que la quantité d'électrons mis en jeu reste fixe. L'ammonium généré prend les valeurs 2,67 ; 4,47 ; 10,87 et 26,16 mg.L⁻¹ pour l'aluminium et 5,88 ; 10,8 ; 17 et 26,8 mg.L⁻¹ pour le fer. Cela s'expliquerait par le déplacement des différentes réactions dans le sens de la réduction électrochimique des nitrates et des nitrites en ammonium (Eq I.24 et Eq I. 25).

Par ailleurs, on voit sur la **Figure 48** que les tendances à la hausse des taux d'abattement des phosphates (de 89 à 98%) ont été observées lorsque la concentration initiale des nitrates augmente (électrodes en aluminium). Cela est dû au fait que les ions nitrates peuvent jouer le rôle de support d'électrolyte facilitant le transfert d'électrons pendant le processus d'EC [180], ce qui enclencherait la production de coagulants qui élimineraient les phosphates par adsorption, précipitation et coprécipitation. Le résultat observé avec les électrodes en aluminium est contraire avec celles en fer (**Figure 49**). Dans ce cas, l'augmentation de la concentration des nitrates interfère négativement sur l'élimination des phosphates puisque le taux d'élimination a diminué de 64 à 53%. Ce résultat a été également rapporté par Ghazouani *et al.* [17] et Yoshino *et al.* [186]. Selon Ghazouani *et al.* [17], cette observation proviendrait du fait qu'avec l'augmentation des nitrates dans le milieu, il y aurait une compétitivité pendant le processus d'adsorption et de complexation des deux polluants.

III.3.1.3. Influence des paramètres opératoires sur l'élimination simultanée des phosphates et des nitrates

A partir des études précédentes, l'on a montré que les électrodes en aluminium sont plus efficaces pour le traitement des deux polluants pris séparément. Les résultats ont montré aussi que l'efficacité du traitement individuel des phosphates et des nitrates dépend de l'intensité de courant, du temps de traitement et du pH initial. Pour cela, pour la suite des travaux, des électrodes en aluminium sont utilisées pour étudier les effets des paramètres précédemment cités sur un effluent contenant simultanément des phosphates et des nitrates. Les solutions traitées contiennent la même concentration en ions phosphates et nitrates (100 mg.L⁻¹).

III.3.1.3.1. Influence de l'intensité de courant et du temps

Les effets de l'intensité de courant et du temps sur l'efficacité de traitement des ions orthophosphates et nitrates ont été étudiés. Les résultats sont résumés sur les **Figures 50 et 51**.

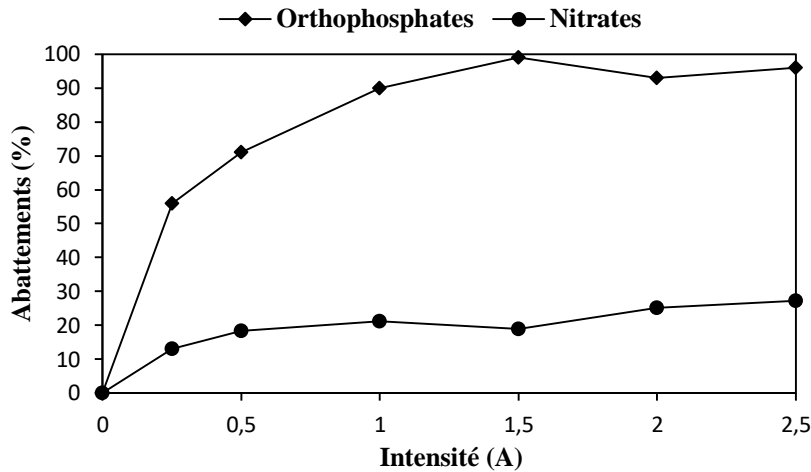


Figure 50 : Taux d'élimination des phosphates et des nitrates en fonction de l'intensité de courant (pH non ajusté ; $t = 30$ min ; 1,7 g de chlorure de sodium)

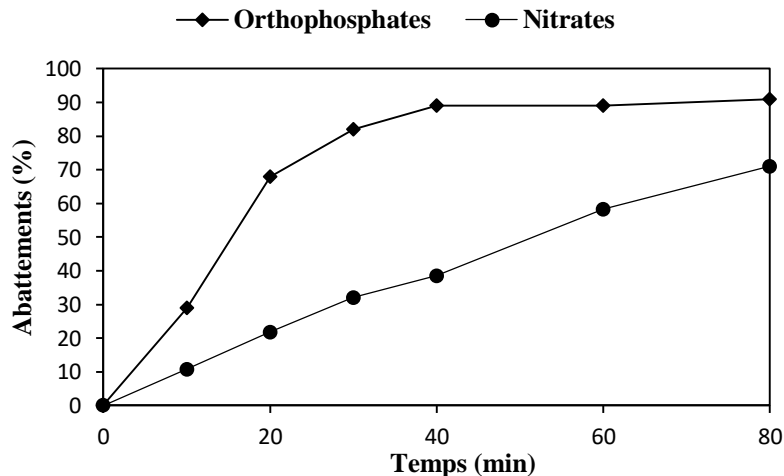


Figure 51 : Taux d'élimination des phosphates et des nitrates en fonction du temps (pH non ajusté, $I = 2,5$ A ; 2 g de chlorure de sodium)

D'après ces figures, il apparaît que les taux d'élimination des phosphates et des nitrates augmentent avec l'intensité de courant et la durée de traitement. L'augmentation de l'intensité de courant de 0,5 à 2,5 A permet d'atteindre un taux d'élimination de 96% de phosphates et 27,2% de nitrates (**Figure 50**). Lorsque le temps évolue de 10 à 80 min, les taux d'élimination des phosphates et des nitrates évoluent respectivement de 29 à 91% pour le premier et de 10,74 à 71% pour le second (**Figure 51**). Dans les processus d'EC, le courant et le temps sont des paramètres importants. Avec les orthophosphates et les nitrates, ces deux paramètres déterminent le taux de dissolution anodique, la taille des floes et le taux de production de bulles

de dihydrogène, c'est la raison pour laquelle, ils influencent positivement l'élimination des deux polluants [17]. L'effet de ces paramètres sur l'élimination des ions phosphates est plus important que celle des nitrates. Les nitrates s'éliminent donc difficilement par rapport aux phosphates. Les quantités d'ions Al^{3+} produits et des hydroxydes d'aluminium sont suffisantes respectivement pour la précipitation et l'adsorption des phosphates. Quant aux ions nitrates, l'efficacité d'élimination est faible par rapport aux orthophosphates car la quantité d'électrons disponibles à l'interface électrodes/solution a servi à plusieurs réactions (réduction des ions nitrates et des sous-produits).

III.3.1.3.2 Influence du pH

Le pH est également considéré comme l'un des facteurs clés ayant un effet significatif sur les performances du procédé EC car il détermine la disponibilité des différentes formes coagulantes dans le milieu. La **Figure 52** illustre l'effet du pH initial sur les abattements des deux polluants. L'intensité de courant et le temps de traitement sont maintenus respectivement à 2,5 A et 60 min.

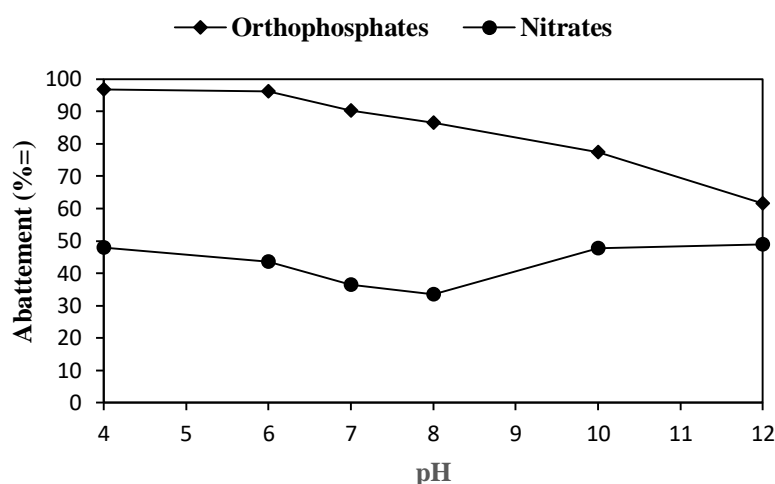


Figure 52 : Effet du pH initial sur le traitement simultané des deux polluants ($I = 2,5 \text{ A}$; $t = 60 \text{ min}$; 2 g de chlorure de sodium)

A partir de la **Figure 52**, on observe que l'efficacité d'élimination des ions phosphates diminue avec l'augmentation du pH. Le taux d'élimination diminue de 96,75 à 77,5% pour des pH augmentant de 4 à 12, ce qui est identique aux résultats obtenus lors du traitement individuel des phosphates en solution. La raison est la même, cela proviendrait de la baisse de solubilité des hydroxydes d'aluminium à mesure que le pH augmente. Un pH faible est donc favorable à l'élimination des phosphates. La tendance de variation des taux d'élimination a été différemment observée dans le cas de l'élimination des nitrates. Lorsque la valeur initiale du

pH augmente de 4 à 8, le taux d'élimination des ions nitrate diminue de 47,94 à 33,56%. Pour une augmentation du pH initial de 8 à 12, le taux d'élimination des ions nitrate augmente de 33,56 à 49%. Globalement, de pH 4 à 12, l'effet du pH est négligeable.

III.3.2. OPTIMISATION DU TRAITEMENT SIMULTANE DES ORTHOPHOSPHATES ET DES NITRATES EN MILIEU SYNTHETIQUE

III.3.2.1. Modélisation des différentes réponses

Pour une solution aqueuse contenant initialement 100 mg.L⁻¹ d'orthophosphates et 120 mg.L⁻¹ de nitrates, le processus de traitement simultané des deux polluants a été modélisé à l'aide du plan de Box-Behnken (PBB). Les expériences réalisées à partir de la combinaison des trois variables indépendantes ont permis d'obtenir les taux d'abattement des phosphates et des nitrates, les concentrations résiduelles en ammonium et en nitrite ainsi que le coût du traitement. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 29**.

Tableau 29 : Résultats du PBB pour le traitement simultané

Essai N°	Plan d'expérimentation			Réponses				
	U ₁ (A)	U ₂ (min)	U ₃	% Phosphates	% Nitrates	Ammonium généré (mg.L ⁻¹)	Coût de l'opération (FCFA/m ³)	Nitrite généré (mg.L ⁻¹)
1	0,5	20	7	54,5	19,58	4,94	139,085	0,156
2	2,5	20	7	89,5	35	8,29	596,51	0,368
3	0,5	60	7	82	36,77	12,3	393,68	0,353
4	2,5	60	7	89	70,06	15,66	2015	0,350
5	0,5	40	4	82	38,33	10,44	298,32	0,182
6	2,5	40	4	92	49,39	14,65	1392	0,328
7	0,5	40	10	64	31,96	10,04	280,6	0,326
8	2,5	40	10	94	45,19	14,61	1200	0,39
9	1,5	20	4	87,5	17,77	6,08	386	0,273
10	1,5	60	4	93,5	66,34	12,4	1318,73	0,354
11	1,5	20	10	60,5	18,37	5,43	367,84	0,28
12	1,5	60	10	91	49,15	11,35	1263,45	0,368
13	1,25	40	7	96	39,02	11,01	840,23	0,307
14	1,5	40	7	91	40,61	11,78	835	0,327
15	1,5	40	7	96	44,94	10,87	785,71	0,312

Ce tableau montre une variabilité de différentes réponses en fonction des conditions expérimentales établies. Les valeurs de la réponse du taux d'abattement des phosphates varient

entre 54,5 et 96%, le taux d'abattement en nitrates de 19,58 à 70,06%, l'ammonium de 4,94 à 15,66 mg.L⁻¹ et le coût d'opération de 139,085 à 1392 FCFA/m³. Les teneurs obtenues en nitrites sont très faibles (variant de 0,156 à 0,368 mg.L⁻¹), très inférieures à la limite autorisée par l'OMS (3 mg.L⁻¹), confirmant que cet ion est un produit intermédiaire pendant le processus d'élimination des nitrates. En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses (Y_i) ont été corrélées avec les trois variables indépendantes (intensité de courant (X₁), temps de traitement (X₂) et pH (X₃)). Les modèles de régression quadratique, traduisant les taux d'élimination des orthophosphates et des nitrates, l'ammonium généré et le coût du traitement en fonction des variables codées, sont représentés respectivement par les équations polynomiales du second ordre (Eq III. 14 à Eq III. 17) :

$$Y_1 = 94,33 + 10,25 X_1 + 7,94X_2 - 5,69X_3 - 7,85X_1^2 - 7,73X_2^2 - 3,48X_3^2 - 7X_1X_2 + 5X_1X_3 + 6,13X_2X_3 \quad (\text{Eq III. 14})$$

$$Y_2 = 41,52 + 9,12 X_1 + 16,45X_2 - 3,4X_3 + 1,07X_1^2 - 2,24X_2^2 - 1,38X_3^2 + 4,47X_1X_2 + 0,5425X_1X_3 - 4,45X_2X_3 \quad (\text{Eq III. 15})$$

$$Y_3 = 11,22 + 1,94 X_1 + 3,37X_2 - 0,2675 X_3 + 1,35X_1^2 - 2,27X_2^2 - 0,1338X_3^2 + 0,025 X_1X_2 - 0,09X_1X_3 - 0,1X_2X_3 \quad (\text{Eq III. 16})$$

$$Y_4 = 820,31 + 511,48 X_1 + 437,68X_2 - 35,4X_3 - 37,76X_1^2 - 3,52X_2^2 + 10,18X_3^2 + 290,37X_1X_2 - 43,57X_1X_3 - 9,28X_2X_3 \quad (\text{Eq III. 17})$$

où X₁, X₂ et X₃ sont respectivement les variables codées de l'intensité de courant, du pH et du temps de traitement.

III.3.2.2. Etude de la qualité des modèles

La **Figure 53** montre une comparaison entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. L'on constate que les valeurs prédites par les modèles sont proches des valeurs expérimentales car la plupart des couples de valeurs sont alignées sur la première bissectrice. Les modèles postulés ont donc une grande capacité à prédire fidèlement les résultats expérimentaux. Ces résultats sont confirmés par les valeurs élevées des coefficients de détermination (R²). Les valeurs des coefficients R² (0,9798 ; 0,9426 ; 0,9868 ; 0,927 et 0,9981, respectivement pour les taux d'abattelements des phosphates (Y₁), les taux d'abattelements des nitrates (Y₂), l'ammonium généré (Y₃) et le coût du traitement (Y₄)) sont supérieures à 0,8, ce

qui voudrait dire que les modèles mathématiques sont valides et qu'ils prédisent un grand pourcentage des réponses expérimentales.

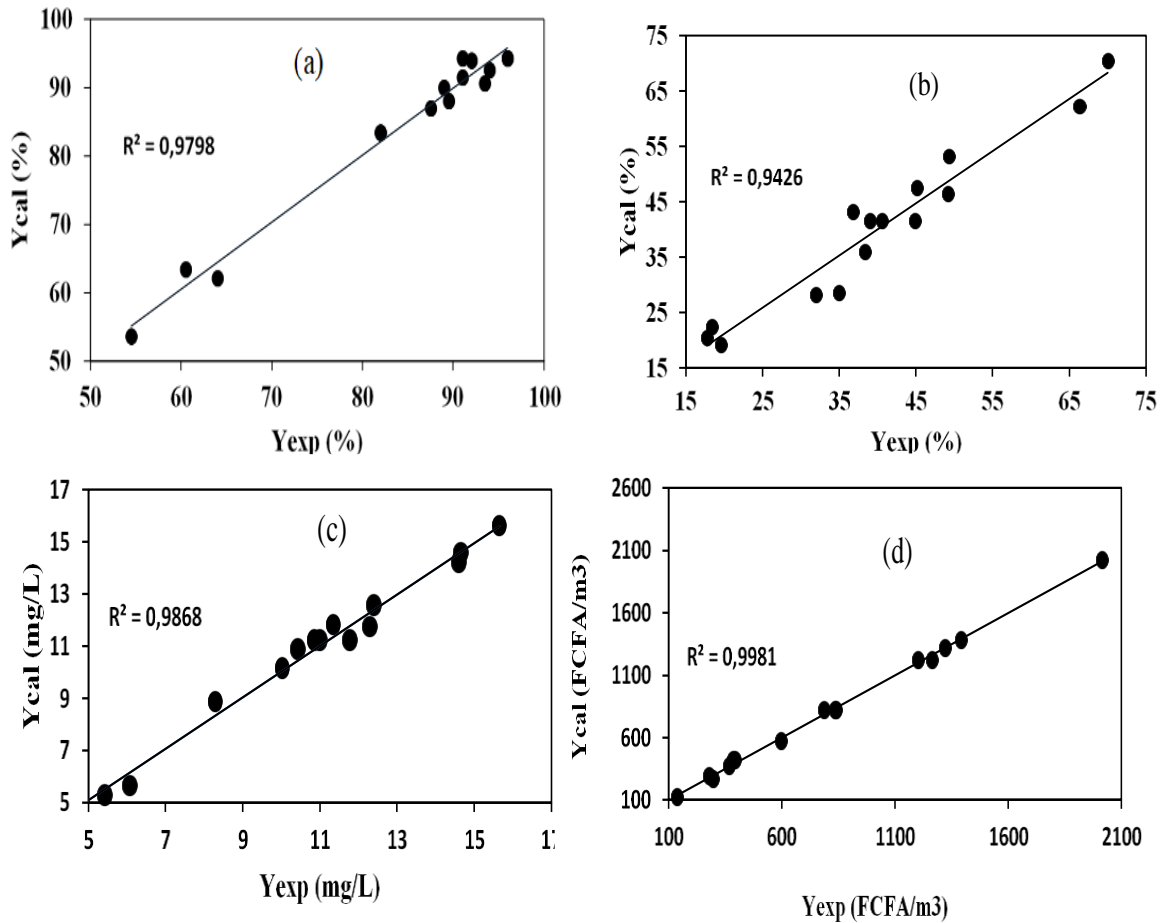


Figure 53 : Relation entre les valeurs prédites et expérimentales du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium généré (c) et du coût de l'opération (d) dans le cadre du traitement simultané

L'analyse statistique de la variance (ANOVA) basée sur le plan Box-Behnken est résumée dans le **Tableau 28**. En effet, les résultats de l'ANOVA révèlent des F-values de 26,97 ; 9,12 ; 41,68 ; 7,05 et 288,36 et des valeurs de probabilité de 0,001 ; 0,0127 ; 0,00036 et < 0,0001, respectivement, pour les taux d'abattement en phosphates, les taux d'abattement en nitrates, l'ammonium produit et le coût de l'opération. Ces valeurs de F sont tous supérieures à la valeur critique ($F_C = 4,77$) et les valeurs de probabilité inférieures à 0,05. Cela montre que les modèles sont statistiquement significatifs. En ce qui concerne les manques d'ajustement, ils ne sont pas significatifs vu que les valeurs des probabilités sont élevées et supérieures à 0,05 (0,4458 pour Y_1 ; 0,1448 pour Y_2 ; 0,3393 pour Y_3 et 0,332 pour Y_4). L'absence du manque d'ajustement montre que l'adéquation des modèles générés est vérifiée [158].

Tableau 30 : ANOVA des réponses du traitement simultané

Réponses	Sources	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	F-value	p-value
Y ₁	Regression	2486,6	9	276,29	26,97	0,102 **
	Résidus	51 ,23	5	10,25	-	-
	Manqué d'ajustement	34,56	3	11,52	1,38258	44,6
	Erreur pure	16,67	2	8,33	-	-
	Totale	2537,83	14	-	-	-
Y ₂	Regression	3113,78	9	345,98	9,12	1.27 *
	Résidus	189,65	5	37,93	-	-
	Manqué d'ajustement	170,87	3	56,96	6,07	14,5
	Erreur pure	18,77	2	9,39	-	-
	Totale	3303,43	14	-	-	-
Y ₃	Regression	149,24	9	16,58	41,68	0,0358***
	Résidus	1,99	5	0,3979	-	-
	Manqué d'ajustement	1,51	3	0,5030	2.1	33,9
	Erreur pure	0,4808	2	0,2501	-	-
	Totale	151,23	14	-	-	-
Y ₄	Regression	3.988.10 ⁶	9	4,43.10 ⁵	288,36	< 0,01 ***
	Résidus	7683,29	5	1536,66	-	-
	Manqué d'ajustement	5873,53	3	1957,84	2,16	33,2
	Erreur pure	1809.76	2	904,88	-	-
	Totale	3.996.10 ⁶	14	-	-	-

*** p-value << 0.1%; ** p-value << 1% ; * p-value << 5 %

III.3.2.3. Etude des zones de conditions optimales potentielles

Les modèles mathématiques extraits du logiciel NemrodW ont été utilisés pour dessiner les diagrammes d'isoréponse afin de visualiser la région où l'optimum se situerait (**Figures 54 et 55**).

En effet, pour un pH fixé à 7, les courbes de surface de réponse, représentées par la **Figure 54**, révèlent l'interaction mutuelle entre l'intensité de courant et le temps d'électrolyse. On constate que les valeurs des 4 réponses augmentent avec l'intensité de courant et le temps d'électrolyse. Des taux d'élimination de 92% ont été obtenus pour les orthophosphates (**Figure 54a**) et 65% pour les nitrates (**Figure 54b**) pour des courants et des temps de traitement proches respectivement de 2,5 A et 60 minutes. Quant à l'ammonium généré et le coût du traitement, ils atteignent des valeurs respectives de 14,4 mg.L⁻¹ (**Figure 54c**) et 1944,6 FCFA/m³ (**Figure 54d**). Si l'on désire maximiser les taux d'élimination des nutriments, il faudrait plutôt se placer dans la région où les valeurs des paramètres opératoires intensité (X_1) et temps d'électrolyse (X_2) sont proches de leurs niveaux supérieurs (2,5 A et 60 min). Pour minimiser l'ammonium et le coût de l'opération, les paramètres doivent être placés à leurs niveaux bas.

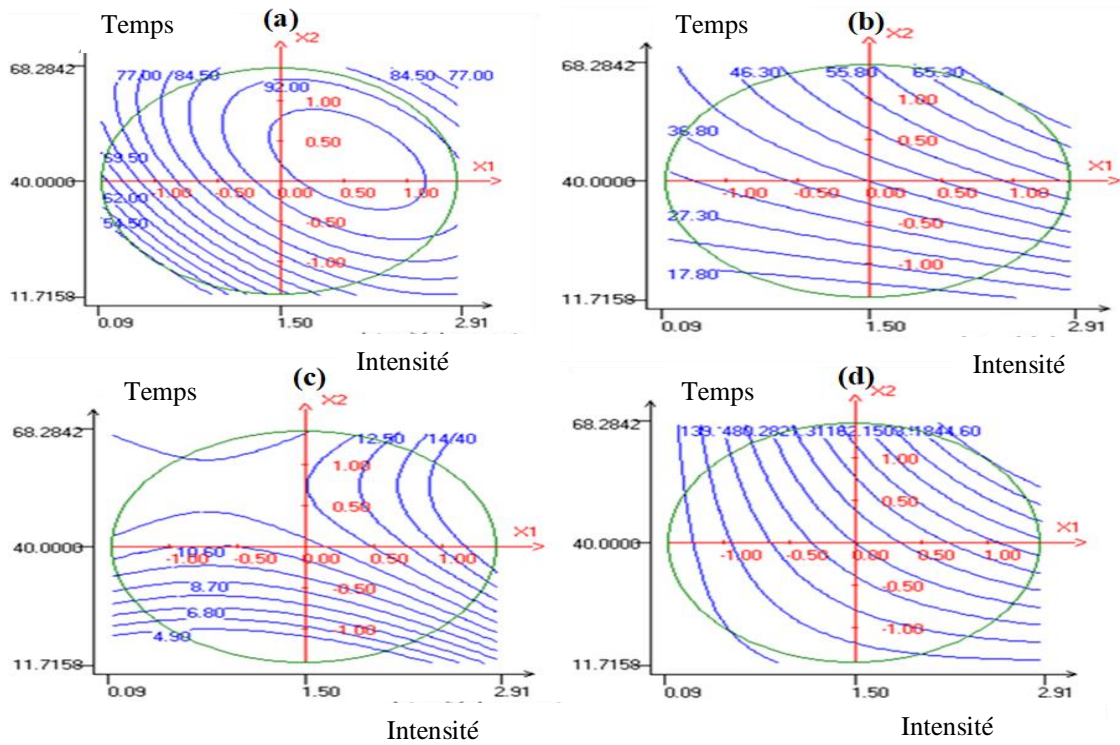


Figure 54 : Courbe d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium formé (c) et le coût de l'opération (d) pour l'interaction Temps-Intensité (X_1X_2)

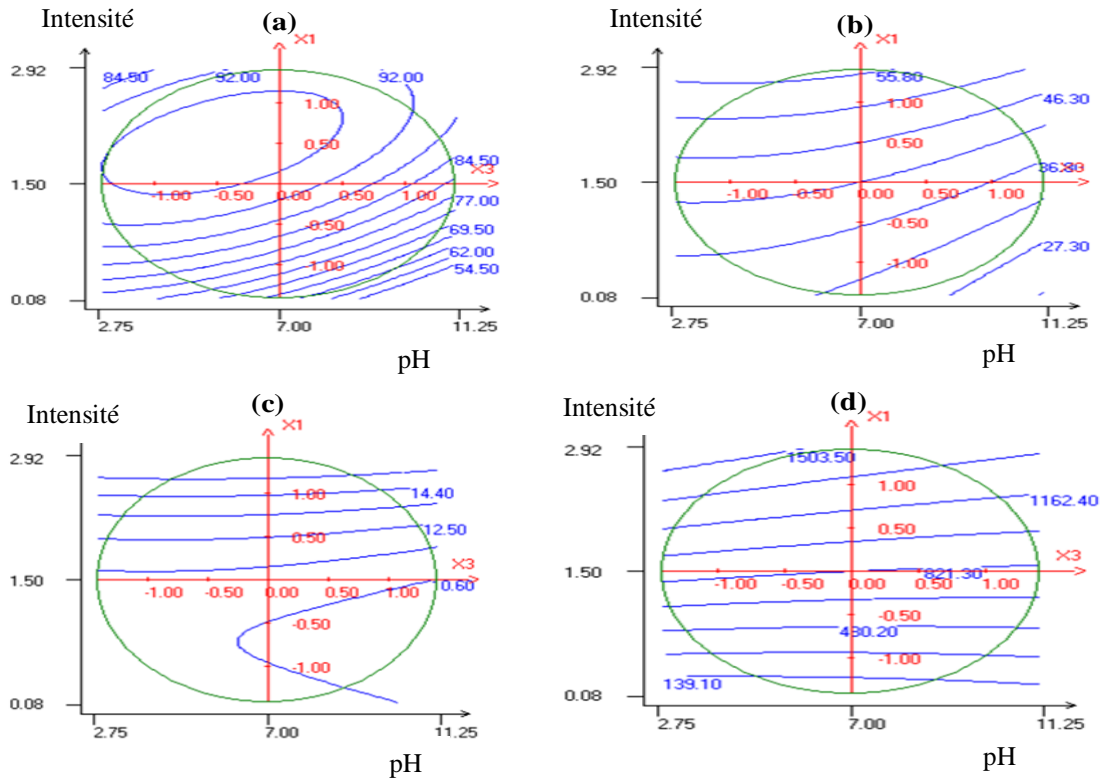


Figure 55 : Courbe d'isoréponse montrant l'évolution du taux d'abattement des phosphates (a), du taux d'abattement des nitrates (b), de l'ammonium formé (c) et du coût de l'opération (d) pour l'interaction Temps-pH (X_1X_3)

Les graphes de la **Figure 55** montrent l'interaction entre l'intensité de courant et le pH sur l'évolution des réponses. Ils peuvent servir pour détecter les zones de pH où se situerait l'optimum. La **Figure 55a** et **55b** montrent que le pH a un effet négatif sur le taux d'abattement des orthophosphates et des nitrates. Pour obtenir des taux d'élimination élevés en phosphates et nitrates, le pH doit être à son niveau bas. Pour l'ammonium et le coût du traitement, le pH a un effet non significatif (**Figures 55c** et **55d**). En somme, l'analyse graphique des courbes d'isoréponse permet certes de déterminer les zones des conditions optimales, cependant une détermination rigoureuse passe par une résolution numériquement des équations des modèles.

III.3.2.4. Optimisation multiobjective

En utilisant les modèles établis, on s'est proposé d'optimiser simultanément le traitement des phosphates et des nitrates. Nous avons considéré deux scénarii. Le scénario 1 consiste à maximiser les taux d'élimination des polluants alors que le scénario 2 consiste à maximiser les taux d'élimination des polluants tout en minimisant le coût de l'opération. Selon le scénario 1, les conditions optimales proposés par le logiciel NemrodW, avec une désirabilité globale de 0,93, sont les suivantes : intensité de courant = 2,45A, temps d'électrolyse = 58 minutes et pH = 6,8. Pour le scénario 2, les conditions optimales suivantes ont été proposées : intensité de courant = 1,135 A, temps d'électrolyse = 57 minutes et pH = 4,3. La désirabilité globale est de 0,74. Les différentes désirabilités des deux scénarii sont proches de 1, ce qui montre que moins de compromis sera fait pour atteindre les valeurs prédites par les modèles. Les expériences ont été réalisées dans les conditions optimales afin de confirmer la qualité de prédiction des modèles. Le **Tableau 31** résume les valeurs prédites et les valeurs expérimentales.

Tableau 31 : Résultats de l'optimisation multicritère du traitement simultané des deux nutriments

	Abattement en phosphates (%)	Abattement en nitrates (%)	Ammonium généré (mg.L ⁻¹)	Coût de l'opération FCFA/m ³
Scénario 1	Théo : 91	Théo : 68	Théo : 15,52	Théo : 1908
	Exp : 89,21 ± 3,36	Exp : 69,06 ± 1,84	Exp : 13,68 ± 1,92	Exp : 1853,7 ± 43
Scénario 2	Théo : 92,17	Théo : 54,76	Théo : 12,17	Théo : 943,39
	Exp : 91,06 ± 1,4	Exp : 51,2 ± 3,1	Exp : 11,44 ± 0,3	Exp : 934 ± 35

Théo : Théorique ; Exp : Expérimentale

A partir du tableau, on peut voir que les valeurs expérimentales obtenues sont proches des valeurs prédites par les modèles confirmant la validité des modèles.

En conséquence, la méthodologie de surface de réponses, avec une approche de désirabilité, s'est révélée être une méthode efficace pour optimiser les conditions expérimentales. Avec le scénario 1, la désirabilité globale (0,93) est proche de 1, il ya eu donc moins de compromis pour atteindre les conditions optimales. Aussi, les teneurs résiduelles des deux polluants sont inférieures aux valeurs limites recommandées. Cependant, pour le scénario 2, non seulement la désirabilité est relativement faible par rapport au premier mais aussi la teneur résiduelle des nitrates est supérieure à la valeur limite autorisée par l'OMS. Ainsi pour la suite des travaux, nous avons choisi les conditions optimales du scénario 1.

III.3.2.5. Effet de la concentration de chlorure de sodium et étude technico-économique des conditions optimales

L'effet de la teneur en électrolyte sur les taux d'abattement des polluants est investigué. Pour cela, l'on a fait varier la concentration en électrolyte dans le réacteur entre 0 et 3 g, dans les mêmes conditions expérimentales précédemment définies par le scénario 1. Les efficacités des différents tests ainsi que les sous-produits (l'ammonium et le nitrite générés) sont présentées dans le **Tableau 32**.

Tableau 32 : Valeurs des abattements des phosphates et des nitrates, de l'ammonium et des nitrites en fonction de la masse d'électrolyte

Masse du chlorure de sodium (g)	Abattement en phosphates (%)	Concentration résiduelle en nitrate (mg.L ⁻¹)	Ammonium généré (mg.L ⁻¹)	Nitrite formé (mg.L ⁻¹)
0	90,93	0	18,22	0,268
0,5	94,46	14	16,5	0,35
1,5	94,72	30,51	14,65	0,447
2	89,21	37,12	13,68	0,366
3	80,02	39,1	8,95	0,36

A partir de l'analyse de ce tableau, on observe une augmentation de la concentration résiduelle des nitrates lorsque la dose en électrolyte augmente dans le milieu aqueux. L'addition de chlorure de sodium entraine donc une baisse de l'efficacité de traitement des nitrates. Ce résultat est également obtenu par Amarine *et al.* [177], puis Ziouvelou *et al.* [180]. Plusieurs raisons pourraient expliquer cette situation. Cette baisse d'efficacité pourrait être dû à la compétition des ions chlorure et des ions nitrates sur les sites d'adsorption des hydroxydes

d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ [177]. Cela pourrait être aussi expliqué par le fait que l'oxydation des ions chlorure en dichlore (Eq I.32) soit favorisée par rapport à l'oxydation des électrodes (Eq I.38). En effet, en augmentant la concentration en électrolyte, plus d'ions chlorure pourraient être oxydés en dichlore au détriment de l'oxydation de l'anode. Cette observation est confirmée par la perte de masse qui diminue avec la masse d'électrolyte ajoutée (voir **Figure 56**).

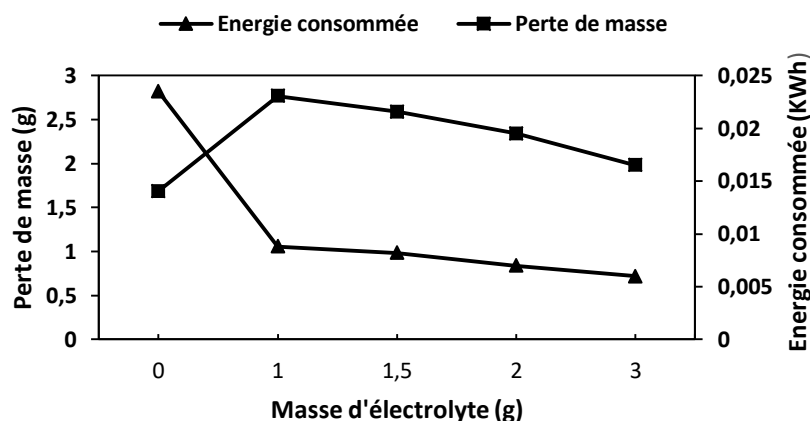


Figure 56 : Effet de la masse de chlorure de sodium sur les pertes de masses et l'énergie consommée

Ainsi donc moins d'ions nitrates seraient éliminés par adsorption sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium ou réduit électrochimiquement, d'où la teneur de nitrates de plus en plus élevée dans le milieu aqueux. Par ailleurs, la formation du dichlore s'accompagne de la formation des ions hypochlorites (Eq I.34) qui pourraient réagir avec les nitrites pour régénérer les nitrates dans la solution [177] selon l'Eq I.36.

Aussi, une diminution de l'ammonium généré est observée à mesure qu'on augmente la dose d'électrolyte dans l'eau. Pour une masse de 3 g de chlorure de sodium ajoutée dans le milieu, une teneur résiduelle de $8,95 \text{ mg.L}^{-1}$ est obtenue. Cette diminution de l'ammonium généré pourrait provenir de l'action des ions hypochlorite qui réduiraient l'ammonium en azote gazeux (Eq I.35).

Par ailleurs, une diminution de l'énergie consommée est observée (**Figure 56**). Cela est dû à l'amélioration de la conductivité lorsqu'on ajoute une quantité importante d'électrolyte dans le milieu aqueux. En effet, avec l'augmentation de la conductivité, la tension de la cellule diminue, ce qui réduit la consommation de l'énergie électrique. Cette augmentation de la conductivité est favorable à l'élimination des orthophosphates jusqu'à une masse de 1,5 g de chlorure de sodium suivie d'une diminution de l'efficacité. Cette diminution de l'efficacité pourrait être due à l'effet de compétition entre l'adsorption des ions phosphates et des ions chlorure sur les sites des hydroxydes d'aluminium. Elle peut être aussi due à la quantité

d'hydroxyde d'aluminium qui diminue dans le milieu avec la quantité d'électrolyte ajoutée (baisse de la perte de masse aux électrodes).

Enfin, une étude économique a été ensuite menée en évaluant le coût spécifique de traitement afin de mesurer la viabilité des conditions optimales. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 33**.

Tableau 33 : Etude économique du traitement simultané des deux nutriments dans les conditions optimales du scénario 1

Masse d'électrolyte (g)	Perte de masse (g)	Energie consommée (kWh)	Coût spécifique de l'opération (FCFA/kg de polluants)	
			Nitrates	Orthophosphates
0	1,687	0,0235	14070	18569
0,5	2,769	0,0088	20197	22665
1,5	2,59	0,0082	22369	21135
2	2,34	0,007	20959	20177
3	2,01	0,006	19108	19318

L'énergie consommée et la perte de masse diminuent au fur et à mesure que la quantité de chlorure de sodium augmente dans l'effluent. Ainsi, le coût spécifique du traitement est réduit en absence d'électrolyte.

III.3.3. APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES SUR UNE EAU DOMESTIQUE DOPEE EN NITRATES ET ORTHOPHOSPHATES

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'EC sur une matrice réelle, des expériences sur une eau usée réelle (caractéristiques décrites dans le chapitre II) ont été réalisées dans des conditions de fonctionnement optimales du scénario 1 (intensité de courant = 2,45 A ; temps de traitement = 58 minutes ; pH = 6,8). L'effluent a été préalablement dopé en phosphates et en nitrates afin d'avoir les teneurs en eau synthétique (100 mg.L⁻¹ pour les phosphates et 120 mg.L⁻¹ pour les nitrates). Vu que la conductivité du milieu est bonne et que l'ajout d'électrolyte entraîne une baisse de l'efficacité, nous avons travaillé sans ajouter d'électrolyte. Dans ces conditions, après 58 minutes de traitement, les concentrations résiduelles d'orthophosphates et de nitrates valent respectivement 7,03 mg.L⁻¹ et 11,68 mg.L⁻¹ ; concentrations inférieures aux normes de rejet. Les concentrations résiduelles correspondent à des taux d'abattement de 92,97% en phosphates et de 90,27% en nitrates. En comparaison aux expériences menées en milieu synthétique, les taux d'élimination ont légèrement augmenté de 90,93 à 92,97 % pour les phosphates et a diminué de 100 à 90,27% pour les nitrates. L'augmentation de l'efficacité

d'élimination des phosphates proviendrait de la bonne conductivité de l'effluent réel favorable à la vitesse de dissolution du métal. La diminution du taux d'élimination des nitrates serait due à l'instauration d'une compétition entre les nitrates et les autres polluants présents en solution sur les sites d'adsorption des hydroxydes d'aluminium. A la fin du traitement, l'on remarque une baisse légère de la concentration des nitrites (de 0,577 à 0,366 mg.L⁻¹) tandis que la concentration résiduelle de l'ammonium a subi une augmentation (de 16,6 à 30,85 mg.L⁻¹). Le coût du traitement est estimé à 1168,94 FCFA/m³.

III.3.4. ETUDE COMPARATIVE DE LA PRESENTE ETUDE AVEC D'AUTRES ETUDES DE LA LITTERATURE

Les résultats de cette présente étude sont comparés à ceux lus dans la littérature, en ne considérant que les travaux sur le traitement simultané des deux nutriments (**Tableau 34**).

Tableau 34 : Comparaison des résultats du traitement simultané avec quelques travaux de la littérature

Concentration des polluants	Type d'électrodes	pH	Densité de courant	Temps	Abat (%)	Ref
Phosphates: 100 mg/L Nitrates: 120 mg/L	Al	6,8	2,45 A	58 min	92,97 90,27	Présente étude
Phosphates: 2 mg/L Nitrates: 20 mg/L	Al	-	8 mA/cm ²	1.5 h	100 100	[24]
Phosphates : 50 mg/L Nitrates : 350 N-mg/L	Fe	6 -7	40 mA/cm ²	120 min	99 99	[17]
Phosphates: 25 mg/L Nitrates: 100 mg/L	Al		2,34 mA/cm ²	2500 s	95 90	[187]

Abat : Abattements ; Réf : références

Seules trois études portant sur un traitement simultané des phosphates et des nitrates ont été identifiées dans la littérature. El Shazly *et al.* [187] ont éliminé respectivement 95% et 90% des phosphates et des nitrates d'un effluent synthétique à l'aide d'électrodes en aluminium. Ghazouani *et al.* [17], avec des électrodes de fer, ont éliminé 99% des phosphates et des nitrates de l'effluent synthétique. Enfin, Guo *et al.* [24] ont réduit 100% des deux éléments nutritifs dans les effluents des stations d'épuration municipales à l'aide d'une électrode en aluminium. Le **Tableau 34** montre que les différentes conditions de fonctionnement diffèrent d'une étude à l'autre. Il est donc difficile de comparer les performances de ces études avec la présente étude.

Cependant, le RSM utilisé dans la présente étude a permis d'atteindre des taux élevés comparables aux études existantes utilisant la méthode traditionnelle (OFAT).

Conclusion partielle

Cette étude a confirmé le potentiel du procédé d'EC à éliminer simultanément les phosphates et les nitrates des eaux en étudiant les paramètres tels que le type de connexion, la concentration initiale des nitrates, l'intensité de courant, le temps et le pH initial de la solution. Il ressort que les électrodes en Al/Al sont plus efficaces parmi les différents types de combinaisons d'électrodes. L'effet de la concentration initiale des nitrates sur le traitement simultané a montré que l'augmentation de la concentration initiale de 50 à 500 mg. L⁻¹ entraîne une augmentation de l'élimination des phosphates pour l'aluminium et un effet contraire pour le Fe. Pour la même série d'expériences, l'on a observé aussi la diminution du taux d'abattement des nitrates et une augmentation de l'ammonium. L'augmentation de l'intensité de courant de 0,5 à 2,5 A a conduit à un taux d'élimination de 96% de phosphates et 27,2% de nitrates tandis que pour des durées évoluant de 20 à 80 min, les taux des phosphates et nitrates évoluent respectivement de 29 à 91% pour le premier et de 10,74 à 71% pour le second. Quant au pH initial, son augmentation de 4 à 12 a eu un effet négatif sur le traitement des phosphates et un effet négligeable sur le traitement des nitrates. L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse a permis non seulement de réduire le nombre d'expériences mais aussi d'optimiser parfaitement le processus d'élimination simultanée des phosphates et des nitrates. Une optimisation multiobjective a permis de considérer deux scénarii. Le premier scénario qui a consisté à maximiser que les taux d'élimination des deux nutriments a permis d'avoir des taux d'élimination de 89,21% et 69,06% respectivement pour les phosphates et les nitrates, 13,68 mg. L⁻¹ d'ammonium et un coût de traitement de 1853,7 FCFA/m³. Le scénario 2, consistant à maximiser les taux d'élimination tout en minimisant le coût du traitement, a permis d'éliminer respectivement 91,06% et 51,2% des phosphates et des nitrates avec un cout de traitement de 934 FCFA/m³ et 11,44 mg. L⁻¹ d'ammonium généré. L'effet de la masse d'électrolyte a été étudié dans les conditions optimales du scénario 1 afin d'améliorer l'efficacité du traitement, il ressort que la masse d'électrolyte influence négativement le traitement des nitrates mais n'a pas grand effet sur le traitement des phosphates. Ainsi, pour un effluent dont la conductivité est élevée, il serait raisonnable de ne pas ajouter d'électrolyte. Ainsi nous avons appliqué les conditions optimales du scénario 1 sur un effluent réel dopé en nutriments, les résultats ont donné des taux respectifs de 92,97% et 90,27% pour les phosphates et nitrates.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de ce travail était d'optimiser l'élimination des phosphates et des nitrates des eaux usées par le procédé d'EC via la méthodologie des plans d'expériences. L'étude a porté sur l'élimination des deux polluants pris séparément puis simultanément.

Pour le traitement individuel des polluants, le plan factoriel complet et le plan de Plackett et Burman ont permis de cribler les facteurs clé et d'étudier leurs effets principaux et d'interactions sur les taux d'abattement des phosphates et des nitrates. Le plan factoriel complet a permis de montrer que tous les effets principaux des facteurs (l'intensité de courant, la concentration initiale en phosphates, le pH initial et le temps d'électrolyse) ont chacun un effet significatif sur l'abattement des phosphates. Par ailleurs, l'analyse des coefficients des modèles mathématiques a montré que les augmentations de l'intensité et du temps entraînent une meilleure efficacité du procédé. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale en phosphates et du pH initial ont des effets négatifs sur l'efficacité. En comparant les résultats obtenus avec les deux types d'électrodes, l'on a pu remarquer une efficacité plus poussée des électrodes en aluminium. En ce qui concerne le traitement des nitrates, le plan de Plackett et Burman a montré que les facteurs influençant le traitement des nitrates sont l'intensité de courant, le temps d'électrolyse, le pH et le type d'électrode et que le type d'électrolyte est peu significatif. Il est ressorti à partir de ce plan que l'intensité de courant et le temps placés à leurs niveaux hauts ainsi que l'utilisation de l'aluminium sont favorables au traitement des nitrates. Quant au pH, il devait être à son niveau bas pour que le traitement soit efficace.

A la suite du plan factoriel complet et du plan de Plackett et Burman, nous avons opté pour la méthodologie des surfaces de réponse pour une optimisation multiobjective. Pour le traitement des phosphates, un plan central composite nous a permis de montrer qu'il est possible d'optimiser les taux d'abattement des orthophosphates tout en minimisant les masses des boues produites. Les conditions optimales obtenues avec les électrodes sont les suivantes : pour l'aluminium (intensité de courant = 1,09 A, concentration des phosphates = 48,55 mg/L, pH initial = 4 et le temps d'électrolyse = 59 min) et pour le fer (intensité de courant = 0,85 A, concentration des phosphates = 26,8 mg/L, pH initial = 3 et le temps d'électrolyse = 47,48 min). Sous ces conditions, 99,33% de phosphates ont été éliminés utilisant les électrodes en aluminium avec un résidu métallique de 2,1 g. Avec les électrodes en fer, 80,74% de phosphates ont été éliminés avec un résidu métallique de 1,01 g. Les coûts spécifiques de traitement estimés dans les conditions optimales révèlent un coût de 16920 et 10193 FCFA/kg de phosphates éliminés respectivement pour l'aluminium et le fer. L'effet d'autres facteurs a été étudié, à savoir le nombre d'électrodes, la masse d'électrolyte, la distance inter-électrode et le type de connexion. L'on a pu observer qu'un nombre élevé d'électrodes, une distance faible, une masse

faible d'électrolyte ainsi que la connexion avec les anodes hybrides et l'aluminium comme cathode ont été avantageux pour de rendements meilleurs.

En ce qui concerne les nitrates, le plan de Box-Behnken a permis de montrer que l'on peut maximiser le taux d'élimination des nitrates avec une teneur en ammonium et un coût réduit. Dans ces conditions expérimentales, 73,8% des nitrates ont été éliminés contre 12,02 mg/L d'ammonium généré et un coût de traitement de 720,2 FCFA/m³. La concentration initiale des nitrates et le type de connexion ont aussi fait l'objet d'étude dans les conditions optimales obtenues. Il ressort que la concentration initiale a un effet négatif et que la connexion Al/Al était plus efficace parmi les différents types de connexion.

Le dernier point de cette étude était relatif au traitement des deux polluants présents à la fois dans le même effluent. Les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur initiale des nitrates entraîne une production importante d'azote ammoniacal dans le milieu et une augmentation de l'abattement lorsqu'on utilise les électrodes en aluminium. Pour ce qui est du fer, l'effet s'est avéré contraire.

Afin d'optimiser simultanément le processus de traitement, nous avons eu recours à un plan de Box-Behnken. Cette optimisation a consisté à rechercher la combinaison des facteurs qui (i) maximise les taux d'élimination des nutriments (scénario 1) et (ii) qui maximise les taux d'élimination en minimisant le coût d'opération (scénario 2). Selon les critères retenus pour le scénario 1, il a fallu imposer une intensité de courant de 2,45A durant 57 min d'électrolyse pour avoir 89,21 % d'élimination de phosphates et 69,06% de nitrates avec 13,68 mg. L⁻¹ d'ammonium restant et un coût de traitement de 1853,7 FCFA/m³. Avec le scénario 2, les conditions optimales (intensité de courant = 1,135A, temps d'électrolyse = 57 minutes et pH = 4,3) ont permis d'avoir 91,06 % d'élimination de phosphates et 51,21% de nitrates avec 11,44 mg. L⁻¹ d'ammonium restant et un coût de traitement de 934 FCFA/m³.

Des expériences ont été menées dans les conditions optimales du scénario 1, en faisant varier la quantité d'électrolyte dans le milieu. Les résultats ont révélé que l'augmentation de la masse d'électrolyte pouvait faire baisser le taux d'abattement des nitrates avec un effet faible sur l'abattement des phosphates. D'un point de vue économique, les coûts spécifiques sont estimés à 18569 FCFA.kg⁻¹ de phosphates éliminés et 14070 FCFA.kg⁻¹ de nitrates éliminés lorsqu'on n'avait pas ajouté d'électrolyte. Enfin, les conditions optimales du scénario 1 avaient été appliquées sur un effluent réel dopé en nutriment, ce qui avait donné des taux de 92,97% et 90,27% respectivement pour les phosphates et les nitrates. Ce résultat confirme alors l'efficacité du procédé d'EC à dépolluer les effluents contenant les orthophosphates et les nitrates.

En perspective, des travaux doivent être envisagés sur des eaux souterraines chargées en nitrates ou des effluents agricoles et industriels. Pour cela, il serait primordial de monter un projet d'étude afin de faire des essais pilotes à proximité des sites d'activités agricoles et industrielles pour la mise en application, à grande échelle de ce procédé. Vu que le coût de l'opération peut être minimisé tout en ayant des taux d'élimination qui respectent les normes de rejets, l'utilisation de ce procédé avec l'énergie solaire pourrait être envisagée. Un tel projet pourrait répondre favorablement à la question de pollution environnementale par les eaux usées pour préserver le cadre de vie des populations des pays à faibles revenus. Par ailleurs, il serait intéressant de trouver un moyen pour valoriser l'ammonium généré pendant le traitement des nitrates ou de l'éliminer en réalisant un procédé hybride. L'ammonium généré peut être valorisé par cristallisation sous forme de struvite qui peut servir comme fertilisant dans l'agriculture. Par ailleurs, vu que la dose de chlorure de sodium dans l'eau entraîne une diminution de l'ammonium généré, il serait intéressant d'introduire un autre facteur lié à la masse de chlorure de sodium dans le processus d'optimisation avec les plans d'expériences. Cela permettrait d'étudier les interactions entre ce facteur et les autres dans la formation de l'ammonium. On peut aussi envisager un procédé hybride électrocoagulation/électrooxydation par insertion d'électrodes à haute tension d'oxygène dans la cellule électrolytique afin d'oxyder l'ammonium généré en azote gazeux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Wang, E. Nie, J. Li, M. Yang, Y. Zhao, X. Luo, Z. Zheng, Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon, *Environmental Science and Pollution Research*. 19 (2012) 2908–2917.
- [2] WRC (Water Research Commission), The Water Wheel report September/October, South Africa. (2008).
- [3] N. Bektaş, H. Akbulut, H. Inan, A. Dimoglo, Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation, *Journal of Hazardous Materials*. 106 (2004) 101–105.
- [4] A.H. Mahvi, S.J.A. Ebrahimi, A. Mesdaghinia, H. Gharibi, M.H. Sowlat, Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 1267–1274.
- [5] P. Karthikeyan, H.A.T. Banu, S. Meenakshi, Removal of phosphate and nitrate ions from aqueous solution using La^{3+} incorporated chitosan biopolymeric matrix membrane, *International Journal of Biological Macromolecules*. 124 (2019) 492–504.
- [6] S. Kilpimaa, H. Runtti, T. Kangas, U. Lassi, T. Kuokkanen, Removal of phosphate and nitrate over a modified carbon residue from biomass gasification, *Chemical Engineering Research and Design*. 92 (2014) 1923–1933.
- [7] M. Mohammadi, M. Sedighi, M. Ghasemi, Systematic investigation of simultaneous removal of phosphate/nitrate from water using Ag/rGO nanocomposite: Development, characterization, performance and mechanism, *Research on Chemical Intermediates*. 47 (2021) 1377–1395.
- [8] S.-S. Lin, S.-L. Shen, A. Zhou, H.-M. Lyu, Assessment and management of lake eutrophication: A case study in Lake Erhai, China, *Science of The Total Environment*. (2020) 141618.
- [9] S. Wiriathamcharoen, S. Sarkar, P. Jiemvarangkul, T.T. Nguyen, W. Klysubun, S. Padungthon, Synthesis optimization of hybrid anion exchanger containing triethylamine functional groups and hydrated Fe(III) oxide nanoparticles for simultaneous nitrate and phosphate removal, *Chemical Engineering Journal*. 381 (2020) 122671.
- [10] M. Velu, B. Balasubramanian, P. Velmurugan, H. Kamyab, A.V. Ravi, S. Chelliapan, C.T. Lee, J. Palaniyappan, Fabrication of nanocomposites mediated from aluminium nanoparticles/Moringa oleifera gum activated carbon for effective photocatalytic removal of nitrate and phosphate in aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*. (2020) 124553.

- [11] H. Dong, C.S. Shepsko, M. German, A.K. SenGupta, Hybrid nitrate selective resin (NSR-NanoZr) for simultaneous selective removal of nitrate and phosphate (or fluoride) from impaired water sources, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103846.
- [12] P. Karthikeyan, S. Meenakshi, Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*. 168 (2021) 750–759.
- [13] World Health Organization, *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4^{ème} édition, World Health organization, Geneva. (2011).
- [14] US EPA (US Environmental Protection Agency), *Guidelines for Water Reuse*. (2004) 1-12
- [15] CODINORM, *Eaux usées industrielles Spécifications*, 1^{ère} édition, Normes Ivoiriennes. (2009).
- [16] I. Aswin Kumar, N. Viswanathan, Fabrication of zirconium(IV) cross-linked alginate/kaolin hybrid beads for nitrate and phosphate retention, *Arabian Journal of Chemistry*. 13 (2020) 4111–4125.
- [17] M. Ghazouani, L. Bousselmi, H. Akrou, Combined electrocoagulation and electrochemical treatment on BDD electrodes for simultaneous removal of nitrates and phosphates, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104509.
- [18] L. Idrissi, *Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphates, nitrite, nitrate et ammonium.*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V Agdal. (2006).
- [19] C.-P. Huang, H.-W. Wang, P.-C. Chiu, Nitrate reduction by metallic iron, *Water Research*. 32 (1998) 2257–2264.
- [20] S. Pulkka, M. Martikainen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review, *Separation and Purification Technology*. 132 (2014) 252–271.
- [21] D. Xu, Y. Li, L. Yin, Y. Ji, J. Niu, Y. Yu, Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 12 (2018) 9.
- [22] D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *Journal of Environmental Management*. 186 (2017) 24–41.

- [23] D. Sun, X. Hong, K. Wu, K.S. Hui, Y. Du, K.N. Hui, Simultaneous removal of ammonia and phosphate by electro-oxidation and electrocoagulation using RuO₂–IrO₂/Ti and microscale zero-valent iron composite electrode, *Water Research*. 169 (2020) 115239.
- [24] M. Guo, L. Feng, Y. Liu, L. Zhang, Electrochemical simultaneous denitrification and removal of phosphorus from the effluent of a municipal wastewater treatment plant using cheap metal electrodes, *Environmental Science: Water Research & Technology*. 6 (2020) 1095-1105.
- [25] P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications, *Recent Patents on Engineering*. 1 (2007) 257–272.
- [26] A.A. Al-Raad, Hanafiah, Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms, *Journal of Environmental Management*. 300 (2021) 113696.
- [27] S. Akter, M.B.K. Suhan, M.S. Islam, Recent advances and perspective of electrocoagulation in the treatment of wastewater: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 17 (2022) 100643.
- [28] M. Alimohammadi, M. Askari, M.H. Dehghani, A. Dalvand, R. Saeedi, K. Yetilmezsoy, B. Heibati, G. McKay, Elimination of natural organic matter by electrocoagulation using bipolar and monopolar arrangements of iron and aluminum electrodes, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 14 (2017) 2125–2134.
- [29] O. Dia, P. Drogui, G. Buelna, R. Dubé, Hybrid process, electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment, *Waste Management*. 75 (2018) 391–399.
- [30] J.N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja, Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*. 404 (2017) 1–21.
- [31] Z.V.P. Murthy, C. Nancy, A. Kant, Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation, *Separation Science and Technology*. 42 (2007) 819–833.
- [32] H.A. Moreno-Casillas, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology*. 56 (2007) 204–211.
- [33] A.S. Assémian, K.E. Kouassi, P. Drogui, K. Adouby, D. Boa, Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology, *Water Air Soil Pollut.* 229 (2018) 184.
- [34] V. Khandegar, A.K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, *Journal of Environmental Management*. 128 (2013) 949–963.

- [35] M. Kobya, R.D.C. Soltani, P.I. Omwene, A. Khataee, A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms, *Environmental Technology & Innovation*. 17 (2020) 100519.
- [36] M. Tir, Utilisation des techniques électrolytiques dans le traitement des émulsions Hydrocarbure/eau, Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara. (2009).
- [37] A. Attour, M. Touati, M. Tlili, M. Ben Amor, F. Lapique, J.-P. Leclerc, Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Separation and Purification Technology*. 123 (2014) 124–129.
- [38] M. Behbahani, M.R. Alavi Moghaddam, M. Arami, A comparison between aluminum and iron electrodes on removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation process, 5 (2011) 403–412.
- [39] Ş. İrdemez, N. Demircioğlu, Y.Ş. Yıldız, Z. Bingül, The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes, *Separation and Purification Technology*. 52 (2006b) 218–223.
- [40] P.I. Omwene, M. Kobya, Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study, *Process Safety and Environmental Protection*. 116 (2018) 34–51.
- [41] A. Tremblay, Traitement biologique des eaux usées riches en nutriments provenant de l'industrie agro-alimentaire dans un réacteur biologique séquentiel, Thèse de doctorat, Université du Québec. (2000).
- [42] L. Mayen, Etude physico-chimique d'une nouvelle famille de matériaux mixtes ortho- et pyro-phosphate de calcium à visée médicale, Université de Toulouse, 2019.
- [43] A. Rawa, Développement d'un procédé intégré pour la dégradation des nitrates – Couplage d'un procédé électrochimique et d'un procédé biologique, Thèse de doctorat, Université de Rennes. (2014).
- [44] L.J. Puckett, Identifying the major sources of nutrient water pollution, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 408A-414A.
- [45] A.A. Adingra, A.M. Kouassi, Pollution en lagune Ebrié et ses impacts sur l'environnement et les populations riveraines, Fiche Technique et Document de Vulgarisation. (2011) 48-53.

- [46] P.A.G.M. Scheren, C. Kroeze, F.J.J.G. Janssen, L. Hordijk, K.J. Ptasiński, Integrated water pollution assessment of the Ebrié Lagoon, Ivory Coast, West Africa, *Journal of Marine Systems*. 44 (2004) 1–17.
- [47] S.L. Coulibaly, Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers, Thèse de doctorat, Université de Lorraine. (2014).
- [48] F. Cabanes, Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse. (2006).
- [49] F. Ramade, Écologie des ressources naturelles, Masson, Paris. (1981).
- [50] T. Yehya, M. Chafi, W. Balla, Ch. Vial, A. Essadki, B. Gourich, Experimental analysis and modeling of denitrification using electrocoagulation process, *Separation and Purification Technology*. 132 (2014) 644–654.
- [51] P. Levallois, M. Thériault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, M. Girard, S. Gingras, D. Gauvin, C. Chiasson, Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Québec, *The Science of the Total Environment*. 217 (1998) 91–101.
- [52] Ş. İrdemez, N. Demircioğlu, Y.Ş. Yildiz, The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes, *Journal of Hazardous Materials*. 137 (2006a) 1231–1235.
- [53] D. Jenkins, J.F. Ferguson, A.B. Menar, Chemical processes for phosphate removal, *Water Research*. 5 (1971) 369–389.
- [54] J.D. Doyle, S.A. Parsons, Struvite formation, control and recovery, *Water Research*. 36 (2002) 3925–3940.
- [55] A. Korchef, H. Saidou, M.B. Amor, Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations, *Journal of Hazardous Materials*. 186 (2011) 602–613.
- [56] S. Katakı, H. West, M. Clarke, D.C. Baruah, Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments, *Waste Management*. 49 (2016) 437–454.
- [57] B. Li, H.M. Huang, I. Boiarkina, W. Yu, Y.F. Huang, G.Q. Wang, B.R. Young, Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors, *Journal of Environmental Management*. 248 (2019) 109254.

- [58] X. Ye, Z.-L. Ye, Y. Lou, S. Pan, X. Wang, M.K. Wang, S. Chen, A comprehensive understanding of saturation index and upflow velocity in a pilot-scale fluidized bed reactor for struvite recovery from swine wastewater, *Powder Technology*. 295 (2016) 16–26.
- [59] M.M. Rahman, M.A.Mohd. Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M.M. Hossain, C.S. Ra, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review, *Arabian Journal of Chemistry*. 7 (2014) 139–155.
- [60] A. Capdevielle, E. Sýkorová, B. Biscans, F. Béline, M.-L. Daumer, Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of the optimal process parameters, *Journal of Hazardous Materials*. 244–245 (2013) 357–369.
- [61] S.B. Moussa, G. Maurin, C. Gabrielli, M.B. Amor, Electrochemical Precipitation of Struvite, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) C97–C101.
- [62] R. Kumar, P. Pal, Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review, *Environmental Science and Pollution Research*. 22 (2015) 17453–17464.
- [63] L. Kékedy-Nagy, A. Teymouri, A.M. Herring, L.F. Greenlee, Electrochemical removal and recovery of phosphorus as struvite in an acidic environment using pure magnesium vs. the AZ31 magnesium alloy as the anode, *Chemical Engineering Journal*. 380 (2020) 122480.
- [64] K.S.L. Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 39 (2009) 433–477.
- [65] H.-D. Ryu, Y.-D. Choo, M.-K. Kang, S.-I. Lee, Integrated Application of Struvite Precipitation and Biological Treatment in Treating Autothermal Thermophilic Aerobic Digestion Supernatant Liquid, *Environmental Engineering Science*. 31 (2014) 167–175.
- [66] T.-H. Kim, Y.-K. Nam, S. Joo Lim, Effects of ionizing radiation on struvite crystallization of livestock wastewater, *Radiation Physics and Chemistry*. 97 (2014) 332–336.
- [67] S. Yeoman, T. Stephenson, J.N. Lester, R. Perry, The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review, *Environmental Pollution*. 49 (1988) 183–233.
- [68] G.K. Luk, W.C. Au-Yeung, Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, *Advances in Environmental Research*. 6 (2002) 441–453.

- [69] R.J. Sova, The Chemical Removal of Nitrates from Drinking Water using Ferrous Sulfate and Pickle Liquor., Master Thesis, University of Nebraska, 1986.
- [70] Archana, S.K. Sharma, R.C. Sobti, Nitrate Removal from Ground Water: A Review, *Journal of Chemistry*. (2012).
- [71] A.P. Murphy, Chemical removal of nitrate from water, *Nature*. 350 (1991) 223.
- [72] J. Xu, Y. Pu, W.-K. Qi, X.J. Yang, Y. Tang, P. Wan, A. Fisher, Chemical removal of nitrate from water by aluminum-iron alloys, *Chemosphere*. 166 (2017) 197–202.
- [73] M.I.M. Soares, Biological Denitrification of Groundwater, *Water, Air, & Soil Pollution*. 123 (2000) 183–193.
- [74] A. Mohseni-Bandpi, D.J. Elliott, M.A. Zazouli, Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 11 (2013) 35.
- [75] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, R. Chen, Q. Xue, C. Gao, N. Sugiura, Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design, *Electrochimica Acta*. 56 (2010) 265–270.
- [76] W.T. Mook, M.H. Chakrabarti, M.K. Aroua, G.M.A. Khan, B.S. Ali, M.S. Islam, M.A. Abu Hassan, Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review, *Desalination*. 285 (2012) 1–13.
- [77] M. Kalaruban, P. Loganathan, J. Kandasamy, R. Naidu, S. Vigneswaran, Enhanced removal of nitrate in an integrated electrochemical-adsorption system, *Separation and Purification Technology*. 189 (2017) 260–266.
- [78] D. Reyter, D. Bélanger, L. Roué, Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5977–5984.
- [79] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, N. Sugiura, Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂–Pt anode and different cathodes, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 4600–4606.
- [80] O.A. Petrii, T.Ya. Safonova, Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 331 (1992) 897–912.
- [81] S. Ureta-Zañartu, C. Yáñez, Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt:Ir alloy, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 1725–1731.

- [82] I. Katsounaros, G. Kyriacou, Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 6412–6420.
- [83] Y. Zhang, Y. Zhao, Z. Chen, L. Wang, P. Wu, F. Wang, Electrochemical reduction of nitrate via Cu/Ni composite cathode paired with Ir-Ru/Ti anode: High efficiency and N₂ selectivity, *Electrochimica Acta*. 291 (2018) 151–160.
- [84] E. Lacasa, P. Cañizares, C. Sáez, F.J. Fernández, M.A. Rodrigo, Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes, *Chemical Engineering Journal*. 172 (2011) 137–143.
- [85] O. Ghodbane, M. Sarrazin, L. Roué, D. Bélanger, Electrochemical reduction of nitrate on pyrolytic graphite-supported Cu and Pd–Cu electrocatalysts, *Journal of the Electrochemical Society*. 155 (2008) F117–F123.
- [86] M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse. (2007).
- [87] A. Tahreen, M.S. Jami, F. Ali, Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review, *Journal of Water Process Engineering*. 37 (2020) 101440.
- [88] Mohammad.M. Emamjomeh, Muttucumar. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 1663–1679.
- [89] I.D. Tegladza, Q. Xu, K. Xu, G. Lv, J. Lu, Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal, *Process Safety and Environmental Protection*. 146 (2021) 169–189.
- [90] C.E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, B. Bilyeu, Electrocoagulation: Fundamentals and Prospective, *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. (2018) 61–76.
- [91] A. Shahedi, A.K. Darban, F. Taghipour, A. Jamshidi-Zanjani, A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes, *Current Opinion in Electrochemistry*. 22 (2020) 154–169.
- [92] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*. 59 (2005) 355–367.
- [93] B. Al Aji, Y. Yavuz, A. Savaş Koparal, Electrocoagulation of Heavy Metals Containing Model Wastewater using Monopolar Iron Electrodes, *Separation and Purification Technology*. 86 (2012) 248–254.

- [94] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*. 114 (2004) 199–210.
- [95] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) — science and applications, *Journal of Hazardous Materials*. 84 (2001) 29–41.
- [96] I. Zongo, J.-P. Leclerc, H.A. Maïga, J. Wéthé, F. Lapique, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Separation and Purification Technology*. 66 (2009) 159–166.
- [97] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), *Journal of Hazardous Materials*. 148 (2007) 566–572.
- [98] N.S. Graça, A.M. Ribeiro, A.E. Rodrigues, Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water, *Chemical Engineering Science*. 197 (2019) 379–385.
- [99] D. Lakshmanan, D.A. Clifford, G. Samanta, Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Research*. 44 (2010) 5641–5652.
- [100] L.S. Thakur, P. Mondal, Techno-economic evaluation of simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic groundwater by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 28847–28863.
- [101] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater, *Environmental Science & Technology*. 36 (2002) 778–783.
- [102] C. Ricordel, H. Djelal, Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (2014) 1551–1557.
- [103] H. Kamyab, M.A. Yuzir, N. Abdullah, L.M. Quan, F.A. Riyadi, R. Marzouki, Recent Applications of the Electrocoagulation Process on Agro-Based Industrial Wastewater: A Review, *Sustainability*. 14 (2022) 1985.
- [104] V. Kuokkanen, Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery. Techno-economic studies, Thèse de doctorat, Université de Oulu, 2016.

- [105] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, O. Tünay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews*. 1 (2012) 2–45.
- [106] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Research*. 18 (1984) 1355–1360.
- [107] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science*. 61 (2006) 3602–3609.
- [108] Pablo Cañizares, Carlos Jiménez, Fabiola Martínez, and Cristina Sáez, M.A. Rodrigo*, Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes, (2007).
- [109] T. Picard, G. Cathalifaud-Feuillade, M. Mazet, C. Vandesteendam, Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *Journal of Environmental Monitoring*. 2 (2000) 77–80.
- [110] P. Cañizares, C. Jiménez, F. Martínez, C. Sáez, M.A. Rodrigo, Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46 (2007) 6189–6195.
- [111] S. Garcia-Segura, M.M.S.G. Eiband, J.V. de Melo, C.A. Martínez-Huitle, Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 801 (2017) 267–299.
- [112] M.A. Sandoval, R. Fuentes, A. Thiam, R. Salazar, Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review, *Science of The Total Environment*. 753 (2021) 142108.
- [113] B. Bouaouine, F. Khalil, H. Chtioui, H. Zaitan, A. Harrach, Traitement par électrocoagulation des lixiviats de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès (Maroc)., *Larhyss Journal*. (2015) 53–67.
- [114] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, *Journal of Environmental Management*. 91 (2009) 516–522.
- [115] G. Sharma, J. Choi, H.K. Shon, S. Phuntsho, Solar-powered electrocoagulation system for water and wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*. 32 (2011) 381–388.
- [116] F. Bouamra, N. Drouiche, D.S. Ahmed, H. Lounici, Treatment of Water Loaded With Orthophosphate by Electrocoagulation, *Procedia Engineering*. 33 (2012) 155–162.

- [117] D. Franco, J. Lee, S. Arbelaez, N. Cohen, J.-Y. Kim, Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation, *Ecological Engineering*. 108 (2017) 589–596.
- [118] M. Kobya, E. Demirbas, A. Dedeli, M.T. Sensoy, Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes, *Journal of Hazardous Materials*. 173 (2010) 326–334.
- [119] D. Tibebe, Y. Kassa, A.N. Bhaskarwar, Treatment and characterization of phosphorus from synthetic wastewater using aluminum plate electrodes in the electrocoagulation process, *BMC Chemistry*. 13 (2019) 107.
- [120] S. Vasudevan, J. Lakshmi, J. Jayaraj, G. Sozhan, Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes, *Journal of Hazardous Materials*. 164 (2009) 1480–1486.
- [121] S. Vasudevan, G. Sozhan, S. Ravichandran, J. Jayaraj, J. Lakshmi, M. Sheela, Studies on the Removal of Phosphate from Drinking Water by Electrocoagulation Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 2018–2023.
- [122] M.H. Abdel-Aziz, E.-S.Z. El-Ashtouky, M. Sh. Zoromba, M. Bassyouni, G.H. Sedahmed, Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 82 (2020) 105–112.
- [123] K. Govindan, M. Noel, R. Mohan, Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches, *Journal of Water Process Engineering*. 6 (2015) 58–63.
- [124] E. Lacasa, P. Cañizares, C. Sáez, F.J. Fernández, M.A. Rodrigo, Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 1012–1017.
- [125] J. Lakshmi, G. Sozhan, S. Vasudevan, Recovery of hydrogen and removal of nitrate from water by electrocoagulation process, *Environmental Science and Pollution Research*. 20 (2013) 2184–2192.
- [126] M. Malakootian, N. Yousefi, A. Fatehizadeh, Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution, *International Journal of Environmental Science & Technology*. 8 (2011) 107–114.
- [127] A. Rezaee, H. Hossini, H. Masoumbeigi, R.D.C. Soltani, Simultaneous removal of hexavalent chromium and nitrate from wastewater using electrocoagulation method, *International Journal of Environmental Science and Development*. 2 (2011) 294–298.
- [128] M. Majlesi, S.M. Mohseny, M. Sardar, S. Golmohammadi, A. Sheikhmohammadi, Improvement of aqueous nitrate removal by using continuous

- electrocoagulation/electroflotation unit with vertical monopolar electrodes, *Sustainable Environment Research*. 26 (2016) 287–290.
- [129] I. Berkani, M. Belkacem, M. Trari, F. Lapicque, K. Bensadok, Assessment of electrocoagulation based on nitrate removal, for treating and recycling the Saharan groundwater desalination reverse osmosis concentrate for a sustainable management of Albien resource, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2019) 102951.
- [130] E. Assidjo, B. Yao, E. Akou, G. Ado, Optimisation of the treatment conditions of cocoa butter in order to reduce non-quality, *Journal of Chemometrics*. 19 (2005) 543–548.
- [131] S. Karam, Application de la methodologie des plans d’experience et de l’analyse des données à l’optimisation du processus de dépôt, Thèse de doctorat, Université de Limoges. (2004).
- [132] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d’expérience, 3è Edition, Dunod, France. (2006).
- [133] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook., Response surface methodology: process and product optimization using design experiments, 3è édition, John Wiley and Sons, New Jersey, USA (2009).
- [134] S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, V.S. de Carvalho, E.G.P. da Silva, A.F.S. Queiroz, C.S.A. Felix, D.L.F. da Silva, G.B. Dourado, R.V. Oliveira, Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview, *Microchemical Journal*. 140 (2018) 176–182.
- [135] B.G.H. Briton, L. Duclaux, Y. Richardson, K.B. Yao, L. Reinert, Y. Soneda, Optimization of total organic carbon removal of a real dyeing wastewater by heterogeneous Fenton using response surface methodology, *Desalination and Water Treatment*. 136 (2018) 186–198.
- [136] K. Khoder, Optimisation des composants hyperfréquences pour la technique des plans à surface de réponse, Thèse de doctorat, Université de Limoges. (2011).
- [137] C. García-Gómez, P. Drogui, F. Zaviska, B. Seyhi, P. Gortáres-Moroyoqui, G. Buelna, C. Neira-Sáenz, M. Estrada-alvarado, R.G. Ulloa-Mercado, Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 732 (2014) 1–10.
- [138] F. Zaviska, P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, P. Lafrance, Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes, *Journal of Hazardous Materials*. 185 (2011) 1499–1507.

- [139] A. Lambert, P. Drogui, R. Daghrir, F. Zaviska, M. Benzaazoua, Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology, *Journal of Environmental Management*. 133 (2014) 78–85.
- [140] J. Franco, Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (2008).
- [141] Y.A. Yobouet, K. Adouby, P. Drogui, Experimental Methodology to Assess Retention of Heavy Metals Using Soils from Municipal Waste Landfills, *Water Air Soil Pollut.* 227 (2016) 37.
- [142] C.R.T. Tarley, G. Silveira, W.N.L. dos Santos, G.D. Matos, E.G.P. da Silva, M.A. Bezerra, M. Miró, S.L.C. Ferreira, Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, *Microchemical Journal*. 92 (2009) 58–67.
- [143] P. Yates, R.W. Mee, Fractional factorial designs that restrict the number of treatment combinations for factor subsets, *Quality and Reliability Engineering International*. 16 (2000) 343–354.
- [144] Y.J. Adjoumani, P.J.M.R. Dablé, K.E. Kouassi, S. Gueu, A.S. Assémian, K.B. Yao, Modeling and Optimization of Two Clays Acidic Activation for Phosphate Ions Removal in Aqueous Solution by Response Surface Methodology, *Journal of Water Resource and Protection*. 11 (2019) 200.
- [145] M. Mašković, B. Jančić-Stojanović, A. Malenović, D. Ivanović, M. Medenica, Assessment of liquid chromatographic method robustness by use of Plackett-Burman design, *Acta Chromatographica*. 22 (2010) 281–296.
- [146] P.W.M. John, Nesting Plackett-Burman designs, *Statistics & Probability Letters*. 27 (1996) 221–223.
- [147] R.L. Plackett, J.P. Burman, The Design of Optimum Multifactorial Experiments, *Biometrika*. 33 (1946) 305–325.
- [148] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*. 76 (2008) 965–977.
- [149] F. Zaviska, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, Thèse de doctorat, Université de Québec. (2014).

- [150] A. Asghar, A.A. Abdul Raman, W.M.A.W. Daud, A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process, *The Scientific World Journal*. 2014 (2014)1-4.
- [151] M. Feinberg, *La Valorisation Des Méthodes d'analyse, Une Approche Chimiométrique de l'Assurance Qualité Au Laboratoire*, Masson, Paris. (1996) 255–271.
- [152] A.S. Assémian, K.E. Kouassi, K. Adouby, P. Drogui, D. Boa, Removal of Methylene Blue in aqueous solutions by Electrocoagulation process: Adsorption, Kinetics, studies, *European Journal of Chemistry*. 9 (2018) 311–316.
- [153] K.E. Kouassi, A.A. Abolle, K.B. Yao, D. Boa, K. Adouby, P. Drogui, R.D. Tyagi, Optimization of Rubber Seed Oil Transesterification to Biodiesel Using Experimental Designs and Artificial Neural Networks, *Green and Sustainable Chemistry*. 8 (2017) 39–61.
- [154] E. Karamati Niaragh, M.R. Alavi Moghaddam, M.M. Emamjomeh, Techno-economical evaluation of nitrate removal using continuous flow electro-coagulation process: optimization by Taguchi model, *Water Supply*. 17 (2017) 1703–1711.
- [155] B.G.H. Briton, B.K. Yao, Y. Richardson, L. Duclaux, L. Reinert, Y. Soneda, Optimization by Using Response Surface Methodology of the Preparation from Plantain Spike of a Micro-/Mesoporous Activated Carbon Designed for Removal of Dyes in Aqueous Solution, *Arab J Sci Eng*. 45 (2020) 7231–7245.
- [156] M. Mäkelä, Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review, *Energy Conversion and Management*. 151 (2017) 630–640.
- [157] A. Hassani, L. Alidokht, A.R. Khataee, S. Karaca, Optimization of comparative removal of two structurally different basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45 (2014) 1597–1607.
- [158] W.N.F. Wan Hassan, M.A. Ismail, H.-S. Lee, M.S. Meddah, J.K. Singh, M.W. Hussin, M. Ismail, Mixture optimization of high-strength blended concrete using central composite design, *Construction and Building Materials*. 243 (2020) 118251.
- [159] G. Derringer, R. Suich, Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *Journal of Quality Technology*. 12 (1980) 214–219.
- [160] M.A. Bezerra, S.L.C. Ferreira, C.G. Novaes, A.M.P. dos Santos, G.S. Valasques, U.M.F. da Mata Cerqueira, J.P. dos Santos Alves, Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review, *Talanta*. 194 (2019) 941–959.

- [161] M.S. Secula, C.S. Stan, C. Cojocaru, B. Cagnon, I. Cretescu, Multi-Objective Optimization of Indigo Carmine Removal by an Electrocoagulation/GAC Coupling Process in a Batch Reactor, *Separation Science and Technology*. 49 (2014) 924–938.
- [162] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, J. Roininen, Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies, *Journal of Water Process Engineering*. 8 (2015) e50–e57.
- [163] K.S. Hashim, R. Al Khaddar, N. Jasim, A. Shaw, D. Phipps, P. Kot, M.O. Pedrola, A.W. Alattabi, M. Abdulredha, R. Alawsh, Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water, *Separation and Purification Technology*. 210 (2019) 135–144.
- [164] A.M. Joglekar, A.T. May, Product excellence through design of experiments., *Cereal Foods World*,. 32 (1987) 857-868.
- [165] T. Walter, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [166] A. Hassani, M. Kiranşan, R.D.C. Soltani, A. Khataee, S. Karaca, Optimization of the adsorption of a textile dye onto nanoclay using a central composite design, *Turk J Chem*. 39 (2015) 734–749.
- [167] A. Khataee, L. Alidokht, A. Hassani, S. Karaca, Response surface analysis of removal of a textile dye by a Turkish coal powder, *Advances in Environmental Research*. 2 (2013).
- [168] Ş. İrdemez, Y.Ş. Yildiz, V. Tosunoğlu, Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*. 52 (2006c) 394–401.
- [169] K.K. Garg, B. Prasad, Development of Box Behnken design for treatment of terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: Optimization of process and analysis of sludge, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 178–190.
- [170] J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*. 139 (2007) 220–231.
- [171] L.S. Thakur, P. Mondal, Techno-economic evaluation of simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic groundwater by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 28847–28863.

- [172] E. Zran, B. Yao, A. Trokourey, A. Yobouet, P. Drogui, An optimized pathway for phosphate ions removal from aqueous solution based on experimental design methodology, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12 (2015) 3117–3124.
- [173] A. Dura, C.B. Breslin, The removal of phosphates using electrocoagulation with Al–Mg anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 846 (2019) 113161.
- [174] A.H. El-Shazly, A.A. Al-Zahrani, S.S. Al-Shahrani, Improvement of NO₃-removal from wastewater by using batch electrocoagulation unit with vertical monopolar aluminum electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*. 6 (2011) 4141–4149.
- [175] K.S. Hashim, A. Shaw, R. Al Khaddar, M.O. Pedrola, D. Phipps, Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water - Experimental, statistical, and economic approach, *Journal of Environmental Management*. 196 (2017) 224–233.
- [176] A.K. Sharma, A.K. Chopra, Removal of nitrate and sulphate from biologically treated municipal wastewater by electrocoagulation, *Applied Water Science*. 7 (2017) 1239–1246.
- [177] M. Amarine, B. Lekhlif, M. Sinan, A. El Rharras, J. Echaabi, Treatment of nitrate-rich groundwater using electrocoagulation with aluminum anodes, *Groundwater for Sustainable Development*. (2020) 100371.
- [178] T. Park, V. Ampunan, S. Lee, E. Chung, Chemical behavior of different species of phosphorus in coagulation, *Chemosphere*. 144 (2016) 2264–2269.
- [179] T. Yehya, W. Balla, M. Chafi, F. Audonnet, C. Vial, A. Essadki, B. Gourich, Assessment of denitrification using electrocoagulation process, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 93 (2015) 241–248.
- [180] A. Ziouvelou, A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas, A hybrid system for groundwater denitrification using electrocoagulation and adsorption, *Journal of Environmental Management*. 249 (2019) 109355.
- [181] A.S. Koparal, Ü.B. Ögütveren, Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*. 89 (2002) 83–94.
- [182] E. Nazlabadi, M.R. Alavi Moghaddam, E. Karamati-Niaragh, Simultaneous removal of nitrate and nitrite using electrocoagulation/floatation (ECF): A new multi-response optimization approach, *Journal of Environmental Management*. 250 (2019) 109489.
- [183] F. Ghanbari, M. Moradi, A. Mohseni-Bandpei, F. Gohari, T.M. Abkenar, E. Aghayani, Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a

- comprehensive parametric study, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11 (2014) 1653–1660.
- [184] K.S. Pak, Factors Influencing Treatment of Nitrate Contaminated Water using Batch Electrocoagulation Process, *International Journal of Current Engineering and Technology*. 5 (2015) 714–718.
- [185] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 26–34.
- [186] H. Yoshino, M. Tokumura, Y. Kawase, Simultaneous removal of nitrate, hydrogen peroxide and phosphate in semiconductor acidic wastewater by zero-valent iron, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 49 (2014) 998–1006.
- [187] A.H. El-Shazly, A.A. Al-Zahrani, Y.A. Alhamed, Kinetics and Performance Analysis of Batch Electrocoagulation Unit Used for the Removal of a Mixture of Phosphate and Nitrate Ions from Industrial Effluents, *International Journal of Electrochemical Science*. 8 (2013) 10.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Spectrophotomètre UV/VIS

Le dosage des ions phosphates, des nitrates, nitrites, ammoniac a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS de marque JASCO V – 530 couplé à un ordinateur, muni du logiciel « Spectra Manager » pour l'analyse des données (**Figure 1**).



Figure A1 : Spectrophotométrie UV Jasco 530 couplé à un ordinateur

Le système est doté d'un spectrophotomètre UV-visible dans lequel sont placées deux cuves en quartz et d'un microprocesseur permettant l'acquisition des données. Ces deux cuves contiennent respectivement la solution à blanc et la solution à doser. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée suivant le principe schématisé à la **Figure B1**.

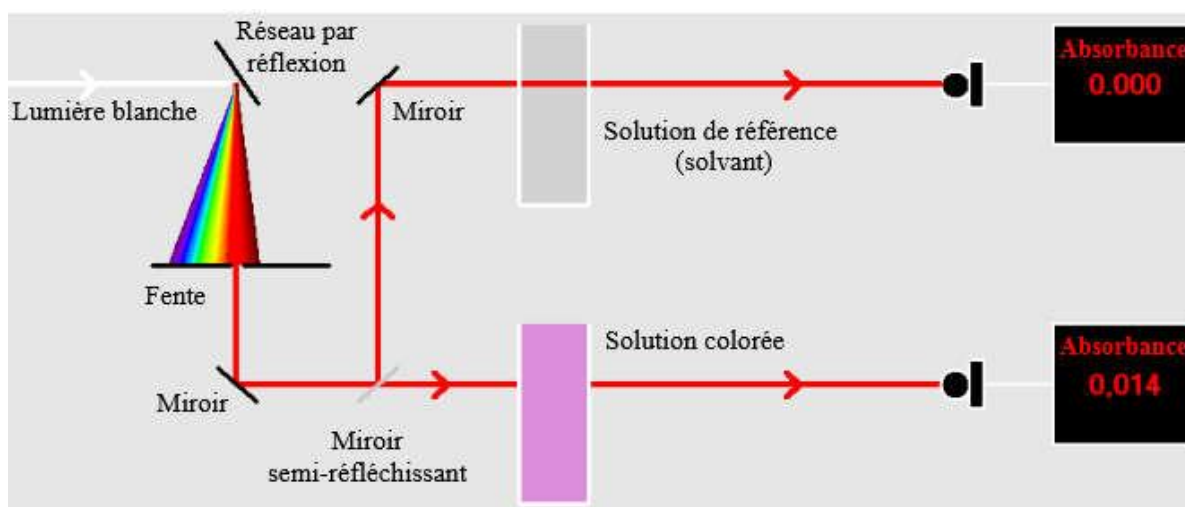


Figure B1 : Principe du spectrophotomètre

Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde correspond au pic maximale d'adsorption de l'échantillon à analyser. A la sortie du séparateur de faisceau (miroir semi réfléchissant), un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser. La comparaison des 2 faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'absorbance A de l'échantillon à la longueur d'onde étudiée. Les concentrations des solutions d'orthophosphates, de nitrates, nitrite et d'azote ammoniacal ont été estimées par mesure de l'absorbance à des longueurs d'ondes respectives de 700 nm, 415nm, 520nm et 420nm, dans des cuves en quartz de 1cm de trajet optique (épaisseur). Afin de respecter le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, certains échantillons sont alors dilués avec de l'eau distillée lorsque leur absorbance dépasse l'unité et les valeurs données tiennent compte de ces dilutions. L'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \mu . l . c$$

Dans cette relation A représente la densité optique (nombre sans dimension), μ le coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), l l'épaisseur de la cuve ($l = 1 \text{ cm}$) et c représente la concentration de l'espèce à doser ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

ANNEXE 2 : Photo du système de filtration sous-vide



ANNEXE 3 : Autres matériels

Désignation	Origine	Pays
Balance numérique (max : 120 ; précision : 0,001g)	OHAUS	USA
Balance numérique (max : 5000 ; précision : 0,1g)	SATORIUS	Allemagne
pH-mètre	HANNA	Portugal
Conductimètre	HANNA	Portugal
Etuve	MEMMERT	Allemagne

ANNEXE 4 : Produits chimiques

Désignation	Pureté (%)	Origine	Pays
Dihydrogénophosphate de potassium	99	Panreac	Espagne
Nitrate de potassium	99	Panreac	Espagne
Hydroxyde de sodium	99	Panreac	Espagne
Acide sulfurique	96	Panreac	Espagne
Le chlorure de sodium	99	Prolabo	France
le sulfate de sodium	99	Prolabo	France
Acide chlorhydrique	37	Panreac	Espagne

ANNEXE 5 : Table de Fisher

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993
70	3.978	3.128	2.736	2.503	2.346	2.231	2.143	2.074	2.017	1.969
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951
90	3.947	3.098	2.706	2.473	2.316	2.201	2.113	2.043	1.986	1.938
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927
150	3.904	3.056	2.665	2.432	2.274	2.160	2.071	2.001	1.943	1.894
200	3.888	3.041	2.650	2.417	2.259	2.144	2.056	1.985	1.927	1.878
400	3.865	3.018	2.627	2.394	2.237	2.121	2.032	1.962	1.903	1.854

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	246.5	246.9	247.3	247.7	248.0
2	19.40	19.41	19.42	19.42	19.43	19.43	19.44	19.44	19.44	19.45
3	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.692	8.683	8.675	8.667	8.660
4	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.844	5.832	5.821	5.811	5.803
5	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.604	4.590	4.579	4.568	4.558
6	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.922	3.908	3.896	3.884	3.874
7	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.494	3.480	3.467	3.455	3.445
8	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.202	3.187	3.173	3.161	3.150
9	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.989	2.974	2.960	2.948	2.936
10	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.828	2.812	2.798	2.785	2.774
11	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.701	2.685	2.671	2.658	2.646
12	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.599	2.583	2.568	2.555	2.544
13	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.515	2.499	2.484	2.471	2.459
14	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.445	2.428	2.413	2.400	2.388
15	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.385	2.368	2.353	2.340	2.328
16	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.333	2.317	2.302	2.288	2.276
17	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.289	2.272	2.257	2.243	2.230
18	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.250	2.233	2.217	2.203	2.191
19	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.215	2.198	2.182	2.168	2.155
20	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.184	2.167	2.151	2.137	2.124
21	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.156	2.139	2.123	2.109	2.096
22	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.131	2.114	2.098	2.084	2.071
23	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.109	2.091	2.075	2.061	2.048
24	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.088	2.070	2.054	2.040	2.027
25	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.069	2.051	2.035	2.021	2.007
26	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	2.052	2.034	2.018	2.003	1.990
27	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	2.036	2.018	2.002	1.987	1.974
28	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	2.021	2.003	1.987	1.972	1.959
29	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	2.007	1.989	1.973	1.958	1.945
30	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.995	1.976	1.960	1.945	1.932
40	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.904	1.885	1.868	1.853	1.839
50	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.850	1.831	1.814	1.798	1.784
60	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.815	1.796	1.778	1.763	1.748
70	1.928	1.893	1.863	1.836	1.812	1.790	1.771	1.753	1.737	1.722
80	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.772	1.752	1.734	1.718	1.703
90	1.897	1.861	1.830	1.803	1.779	1.757	1.737	1.720	1.703	1.688
100	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.746	1.726	1.708	1.691	1.676
150	1.853	1.817	1.786	1.758	1.734	1.711	1.691	1.673	1.656	1.641
200	1.837	1.801	1.769	1.742	1.717	1.694	1.674	1.656	1.639	1.623
400	1.813	1.776	1.745	1.717	1.691	1.669	1.648	1.630	1.613	1.597

**COMMUNICATIONS ET ARTICLES
PUBLIES**

COMMUNICATIONS ORALES

- 1) 3^{ème} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 29 Mai-2 Juin 2017 (Yamoussoukro)
- 2) 4^{ème} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 03 au 06 Juillet 2018 (Yamoussoukro)
- 3) 5^{ème} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 10 au 14 Juin 2019 (Yamoussoukro)
- 4) 1^{er} symposium virtuel de l'Est du Canada sur la qualité de l'eau, 6 novembre 2020 (Canada)
- 5) 21^{ème} journée de la SOACHIM, 10 au 13 aout 2021 (Niger)

ARTICLES PUBLIES

- 1) Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology. **Judicaël Ano**, Alain Stéphane Assémian, Yao Augustin Yobouet, Kopoin Adouby, Patrick Drogui. *Process Safety and Environmental Protection* 129 (2019) 184–195
- 2) Nitrate removal by electrocoagulation process using experimental design methodology: A techno-economic optimization. **Judicaël Ano**, Bi Gouessé Henri Briton, Konan Edmond Kouassi, Kopoin Adouby. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104292



Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology

Judicaël Ano^a, Alain Stéphane Assémian^{a,*}, Yao Augustin Yobouet^a, Kopoin Adoubay^a, Patrick Drogui^b

^a Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, BP 1313 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

^b Institut National de la Recherche Scientifique (INRS Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec City, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 May 2019

Received in revised form 7 July 2019

Accepted 8 July 2019

Available online 11 July 2019

Keywords:

Orthophosphate
Electrocoagulation
Factorial design
Central composite design
Sludge

ABSTRACT

In this work, the removal of orthophosphate from synthetic wastewaters is studied by the electrocoagulation (EC) process using respectively aluminum and iron electrodes connected in monopolar configuration. The effects of current intensity, initial phosphate concentration, initial solution pH, treatment time and electrode type were investigated by experimental design methodology (EDM). The factorial design (FD) used in the first time shows that the current intensity and the electrolysis time have a positive effect on the orthophosphate removal rate while the pH and the initial concentration have a negative effect on it. Using Aluminum electrode, phosphate removal rate were higher than those recorded with iron electrode. A central composite design (CCD) was then used to optimize the removal rate while minimizing the mass of sludge produced. The optimal conditions obtained are the following: for aluminum electrodes (intensity 1.09A, concentration 48.55 mg / L, pH 4 and time 59.19 min) and for iron electrodes (Intensity 0.85A, concentration 26.8 mg/L, pH 3 and time 47.48 min). Under these conditions, 99.33% (48.21 mg/L) of phosphate was removed by using aluminum electrode with metallic residues of 2.1 g. By comparison, 80.74% (21.63 mg/L) of phosphate was removed using iron electrode with metallic sludge residues generated of 1.01 g.

© 2019 Published by Elsevier B.V. on behalf of Institution of Chemical Engineers.

1. Introduction

With the increasing of world population, the natural phosphorus cycle has been significantly altered over the last 50 years by human activities through the production of large quantities of wastewater heavily loaded with nutrients such as phosphorus (Hashim et al., 2019). Phosphorus compounds in wastewater come from the massive use of detergents and chemical fertilizers, animals manure, wastewater effluents, atmospheric deposition and plant residues (Kalkhoff et al., 2016; Zran et al., 2015). The soluble forms of phosphorus in water cause eutrophication in almost all stagnant waters such as lakes and closed bays (İrdemez et al., 2006a). Eutrophication

is a form of pollution that is manifested by an exaggerated growth of algae in the water. This is one of the most serious environmental problems affecting the quality and sustainability of enclosed water bodies worldwide (Wang et al., 2012). Indeed, this phenomenon can cause depletion of oxygen levels in water via algae degradation, which can have harmful effects on fish and other aquatic lives, causing reduction in biodiversity (Bektaş et al., 2004; Mahvi et al., 2011). It has been shown that phosphorus is the limiting element in the eutrophication of aquatic environments (Coulibaly, 2014) and its preponderant forms in wastewater are orthophosphates (İrdemez et al., 2006a).

It is from these findings that many methods have been developed to reduce the levels of phosphate in wastewater before being released into the environment, such as chemical precipitation, electrodialysis, reverse osmosis, adsorption, ion exchange and biological process. Among these methods, chemical precipitation and biological treatments were the most used (Saad, 2008). Chemical precipitation occurs when the phosphate is in contact with the iron, aluminum or calcium cations from the iron, aluminum or calcium

Abbreviations: EC, electrocoagulation; EDM, experimental design methodology; OFAT, one factor at a time; FD, factorial design; CCD, central composite design; ANOVA, analysis of variance.

* Corresponding author.

E-mail address: assmian07@yahoo.fr (A.S. Assémian).

salts added to the water to be treated. The phosphate, initially soluble in water, is transformed into an insoluble precipitate which is removed from the water by filtration or decantation. Chemical precipitation is efficient but requires several steps, strict control of the pH and requires the use of chemicals that are often very expensive (Saad, 2008) and produces a large quantity of sludge (Idrissi, 2006). Biological process is operated through the accumulation of phosphate by bacteria contained in the water to be treated. The problem with the biological methods is that it requires disinfection in order to remove bacteria (Aghapour et al., 2016). In addition, biological treatment is time-consuming and the removal efficiency does not exceed 30%, which requires further treatment for the remaining phosphate (Hosni et al., 2007).

The electrochemical treatment, such as electrocoagulation (EC), is an alternative method to remove orthophosphates. The main advantages of (EC) process are the simplicity of the equipment, the facility of automation and the efficiency of the process in the treatment of many types of pollutants (Attour et al., 2014; Lacasa et al., 2011). Moreover, this process does not necessarily require the use of chemicals which reduces the cost of treatment. Unlike chemical precipitation, metal cations are released in situ by electrodisolution of Al or Fe anode immersed in the effluent (Alimohammadi et al., 2017). Simultaneously, water contained in the effluent is reduced at the cathode producing hydroxide ions and hydrogen gas (Assémian et al., 2018). The main reactions taking place in their neighborhoods are translated by Eqs. (1)–(3) (Zongo et al., 2009):

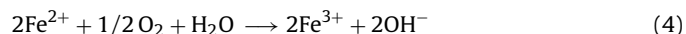
At the anode (oxidation):



At the cathode (reduction):



Ferrous ions are unstable, they can oxidize in contact with dissolved oxygen to give ferric ions (Zongo et al., 2009):



Within the solution, the metal cations released at the anode ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and Al^{3+}) hydrate or react with the hydroxide ions (OH^-) to form monomeric and polymeric hydroxide complex species which finally turn into metal hydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Omwene and Kobya, 2018). These species have an important sorption capacity (Drogui et al., 2007). Depending on the pH and the composition of the aqueous medium, the phosphate ions are removed by coagulation, by complexation, by adsorption on the surface of metal hydroxides or by direct precipitation of orthophosphates with the metal cations released electrochemically into the water in $\text{AlPO}_4(\text{s})$, $\text{FePO}_4(\text{s})$ and $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ forms (Franco et al., 2017; Omwene and Kobya, 2018). Finally, these flocs are separated from the water treated by flotation upon the action of hydrogen gas produced at the cathode or by decantation. The EC process combines different depollution phenomena (complexation, precipitation, flotation, coagulation and adsorption), which makes it highly efficient in the treatment of organics or inorganics pollutants (Drogui et al., 2007).

Some studies already exist, showing the feasibility and applicability of the EC process in the reduction of orthophosphate in wastewater. In most cases, the publications study the effects of wastewater properties or operating parameters on phosphate removal and their optimizations using classical methods (Attour et al., 2014; Hashim et al., 2019; İrdemez et al., 2006a; İrdemez et al., 2006b; Omwene and Kobya, 2018; Vasudevan et al., 2009). Studying the effects of factors by using conventional or classical techniques involves making vary only one factor at a time (OFAT: one factor at a time) and keeping the others constant (Khataee

et al., 2013; Kasiri et al., 2013). The operation is repeated for each parameter, so that the number of experiments increases rapidly with the number of parameters. With this method, feasibility limits both in terms of time and cost are easily achieved and the study of interactions between factors is impossible. Experimental designs methodology (EDM) consists in simultaneously varying the levels of the factors, which makes it possible to optimize the organization of the tests (Tir, 2009). With the EDM, the number of tests is reduced but the quality of the information sought is preserved (Assidjo et al., 2005). There are few articles in the literature using experimental designs to study the treatment of orthophosphates by EC. In addition, the mass of sludge produced by the process is generally not quantified although it may be a problem.

The main objective of this study is to develop mathematical models linking the key factors of EC (current intensity, initial concentration of orthophosphates, initial pH of the effluent, electrolysis time and the electrode type) to predict orthophosphate removal efficiency and sludge mass produced during orthophosphate treatment in the experimental field. The specific objectives are the following: (i) quantify the effects of factors and their interactions on process efficiency, (ii) find the best conditions for removing phosphates while minimizing the masses of sludge produced.

2. Material and methods

2.1. Preparation of solutions and chemical analysis

The effluents used throughout this study were prepared from potassium dihydrogenophosphate KH_2PO_4 (Panreac, purity 99%). The reagent was previously dried in an oven at 105°C during 24 h and then dissolved in distilled water to prepare 5 L of 1000 mg/L solution stock. The phosphate concentration (15–75 mg/L) of the different synthetic effluents were prepared from the solution stock by dilution. The initial pH (2–10) of effluents was adjusted using sodium hydroxide NaOH (1 M) and hydrochloric acid HCl (1 M). For each run, 2 g of sodium sulphate Na_2SO_4 (Prolabo, purity 99%) was added in the wastewater to improve its conductivity. The initial pH of the solution was measured and adjusted using a pH meter (HANNA HI 98150) and the concentrations of the orthophosphate ions were measured spectrophotometrically using a spectrophotometer (JASCO V-530 UV-Vis, Japan) (AFNOR, 1994).

2.2. Experimental device and procedure

Ten electrodes (five anodes and five cathodes), flat and rectangular shape (10 cm width x 11 cm high) each, were used in this study. These electrodes are placed vertically and connected in monopolar configuration in a reactor made of acrylic material having dimensions (12.5 cm (width) × 12.5 cm (length) × 20 cm (depth)). The electrodes are fully immersed in the reactor with an inter-electrode distance of 10 mm (Fig. 1). The electric current used was imposed by means of a DC power source (ELC-AL781D: 0–5A; 0–30 V, France) and the intensity was measured by an ammeter ALDA DT-830D. All EC tests were carried out in a batch reactor under a galvanostatic regime. To assure constant homogeneity inside the reactor during EC treatment, the synthetic effluent was continuously mixed using a magnetic stirrer at 700 rpm) (type AGIMATIC –N).

A working volume of 1.7 L of synthetic effluent was used in EC reactor. The treatment started after having set the current intensity on the desired value. At the end of each run, the treated effluent was carefully collected and subjected to settling in a 2 L cylinder during 24 h. After setting step, the supernatant was filtered using a glass microfiber filter Whatman™ (circles diameter 47 mm) under vacuum. The filtrate serves as a sample whose characterization relates to the determination of the residual phosphate concentra-

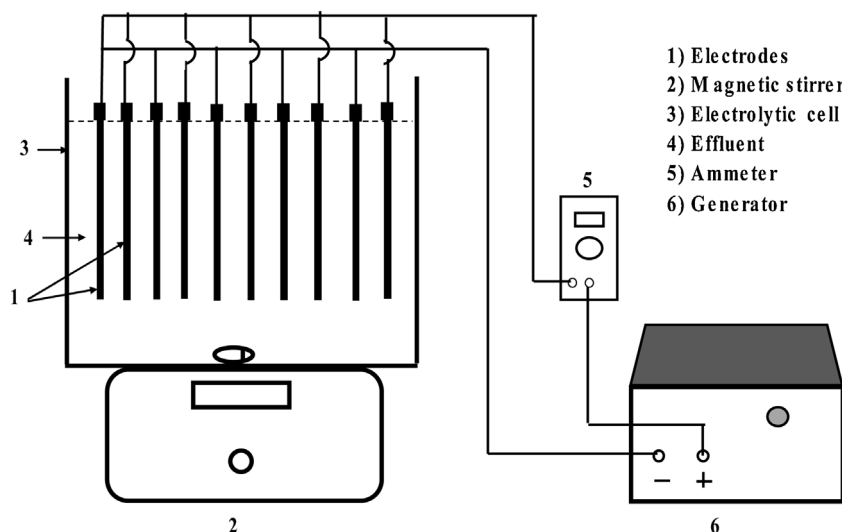


Fig. 1. Experimental device.

Table 1
Experimental domain of the FD ($2^{k=5}$).

Variables coded (X_i)	Factors (U_i)	Experimental domain		$U_{i,0}$	ΔU_i
		Low level (−1)	High level (+1)		
X_1	Current intensity (A): U_1	0.5	1.0	0.75	0.25
X_2	Concentration (mg/L): U_2	30	60	45	15
X_3	pH: U_3	4	8	6	2
X_4	Time (min): U_4	30	70	50	20
X_5	Electrode type: U_5	Fe	Al	–	–

tion, which enable to evaluate the removal efficiency. The sludge obtained after each filtration was dried in an oven at 105 °C during 24 h and then weighed.

2.3. Experimental design methodology (EDM)

The removal of phosphate by the EC process was described using the EDM. With this design, the number of tests is reduced and it is possible to use mathematical and statistical tools to establish relations between factors influencing a process and responses of interest (Yobouet et al., 2016). The statistical analysis of the mathematical model and its coefficients allows to quantify the effects of the factors on the response and to find the best optimal conditions of the process. There are several types of design, the choice is focused on the FD and the CCD because their constructions were easy and they were widely used for the response surface methodology (RSM) (García-Gómez et al., 2014). In addition, CCD allows the sequential development of a study because its experimental matrix contains the FD runs, plus 2 N axial runs located at a distance of $\pm \alpha$ from the center of the domain and plus N_0 replicates runs at the center of the domain (Goupy and Creighton, 2006). The value of α was calculated according to the following equation:

$$\alpha = (N)^{1/4} \quad (5)$$

Where N, equal to 2^k , represents the number of runs of the FD and k is the number of factors. In this study, FD at two levels (2^5) was firstly employed to investigate the main effects of five factors (the current intensity (X_1), the initial orthophosphates concentration (X_2), the initial pH of the solution (X_3), the electrolysis time (X_4) and the electrode type (X_5)) and their eventual interactions on the responses observed (efficiency of phosphate removal (Y_1)). These factors were chosen because they could strongly influence the mechanism of orthophosphates removal. Moreover, they are

considered as the most studied factors in the literature with the classical method. Table 1 shows the experimental domain and the coded values of this design.

In this domain, the experimental matrix is obtained by combining the coded values (−1; +1) of all factors according to the algorithm of Yates (Assidjo et al., 2005; Yates and Mee, 2000). To obtain the experimental plan, the coded values of the factors were replaced by their actual values (Yobouet et al., 2016). The experimental plan represents the different experimental conditions of the runs to be carried out. 32 runs (run 1 to 32) were performed and summarized in Table 2.

After the FD, the four previous quantitative factors have been modeled and optimized with the CCD for each type of electrode. The optimization of this process is to determine the best performance of the process while minimizing the amount of sludge produced. For each type of electrode, eight axial assays ($\alpha = 2$) (assays 33–40 and assays 48–55) and seven replicates assays were carried out (assays 41–47 and assays 56–62), led to a total of 62 experiments performed for response surface modeling (see Tables 2 and 3).

The conversion of the coded values X_i into real value U_i , and vice versa, is done with the following relation:

$$X_i = (U_i - U_{i,0}) / \Delta U_i \quad (6)$$

Where $U_{i,0} = (U_{i,\max} + U_{i,\min}) / 2$ represents the value of U_i at the center of the experimental domain and $\Delta U_i = (U_{i,\max} - U_{i,\min}) / 2$ represents the step of variation, with, $U_{i,\max}$ et $U_{i,\min}$ which are the maximum and minimum values of the effective variable U_i respectively.

All the experimental data were analyzed using NEMROD - W (Design - NEMROD - W, version 9901 French LPRAI - Marseille Inc., France). These data include the statistical significance of the models evaluated through ANOVA with a confidence level of 95%, the standard deviation or experimental error, the coefficients of the

Table 2
Experimental factorial matrix in the FD (2^{k-5}) and experimental results.

Runs	Experimental design					Experimentation plan					Removal efficiency: Y_1 (%)	mass of sludge: Y_2 (g)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5		
1	−1	−1	−1	−1	−1	0.5	30	4	30	Fe	70.00	0.31
2	1	−1	−1	−1	−1	1.0	30	4	30	Fe	80.00	0.53
3	−1	1	−1	−1	−1	0.5	60	4	30	Fe	50.00	0.37
4	1	1	−1	−1	−1	1.0	60	4	30	Fe	57.50	0.88
5	−1	−1	1	−1	−1	0.5	30	8	30	Fe	30.00	0.33
6	1	−1	1	−1	−1	1.0	30	8	30	Fe	50.00	0.72
7	−1	1	1	−1	−1	0.5	60	8	30	Fe	29.17	0.36
8	1	1	1	−1	−1	1.0	60	8	30	Fe	37.50	0.73
9	−1	−1	−1	1	−1	0.5	30	4	70	Fe	76.67	0.79
10	1	−1	−1	1	−1	1.0	30	4	70	Fe	75.00	1.60
11	−1	1	−1	1	−1	0.5	60	4	70	Fe	56.67	0.85
12	1	1	−1	1	−1	1.0	60	4	70	Fe	63.33	1.68
13	−1	−1	1	1	−1	0.5	30	8	70	Fe	56.67	0.78
14	1	−1	1	1	−1	1.0	30	8	70	Fe	66.67	1.58
15	−1	1	1	1	−1	0.5	60	8	70	Fe	48.33	0.83
16	1	1	1	1	−1	1.0	60	8	70	Fe	68.33	1.60
17	−1	−1	−1	−1	1	0.5	30	4	30	Al	100.0	0.21
18	1	−1	−1	−1	1	1.0	30	4	30	Al	100.0	1.00
19	−1	1	−1	−1	1	0.5	60	4	30	Al	72.50	0.28
20	1	1	−1	−1	1	1.0	60	4	30	Al	85.00	1.03
21	−1	−1	1	−1	1	0.5	30	8	30	Al	86.67	0.53
22	1	−1	1	−1	1	1.0	30	8	30	Al	95.00	0.74
23	−1	1	1	−1	1	0.5	60	8	30	Al	43.33	0.12
24	1	1	1	−1	1	1.0	60	8	30	Al	83.33	0.30
25	−1	−1	−1	1	1	0.5	30	4	70	Al	100.0	1.34
26	1	−1	−1	1	1	1.0	30	4	70	Al	100.0	0.47
27	−1	1	−1	1	1	0.5	60	4	70	Al	91.67	1.13
28	1	1	−1	1	1	1.0	60	4	70	Al	99.83	1.36
29	−1	−1	1	1	1	0.5	30	8	70	Al	100.0	1.28
30	1	−1	1	1	1	1.0	30	8	70	Al	100.0	2.91
31	−1	1	1	1	1	0.5	60	8	70	Al	77.50	0.70
32	1	1	1	1	1	1.0	60	8	70	Al	90.83	1.71

Table 3
Central composite matrix and experimental results.

Runs	Experimental design				Experimental plan				Removal efficiency: Y_1 (%)	mass of sludge: Y_1 (g)
	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1	U_2	U_3	U_4		
<i>Iron electrodes</i>										
33	−2	0	0	0	0.25	45	6	50	52.22	0.14
34	2	0	0	0	1.25	45	6	50	55.55	1.38
35	0	−2	0	0	0.75	15	6	50	60.00	0.58
36	0	2	0	0	0.75	75	6	50	65.33	0.81
37	0	0	−2	0	0.75	45	2	50	79.55	1.01
38	0	0	2	0	0.75	45	10	50	47.78	0.80
39	0	0	0	−2	0.75	45	6	10	37.77	0.14
40	0	0	0	2	0.75	45	6	90	68.89	1.09
41	0	0	0	0	0.75	45	6	50	62.22	1.00
42	0	0	0	0	0.75	45	6	50	57.77	1.05
43	0	0	0	0	0.75	45	6	50	66.66	0.97
44	0	0	0	0	0.75	45	6	50	60.44	1.01
45	0	0	0	0	0.75	45	6	50	61.00	1.07
46	0	0	0	0	0.75	45	6	50	59.00	1.08
47	0	0	0	0	0.75	45	6	50	62.00	0.97
<i>Aluminum electrodes</i>										
48	−2	0	0	0	0.25	45	6	50	81.11	0.28
49	2	0	0	0	1.25	45	6	50	99.91	2.08
50	0	−2	0	0	0.75	15	6	50	99.98	1.33
51	0	2	0	0	0.75	75	6	50	87.33	3.76
52	0	0	−2	0	0.75	45	2	50	88.88	1.26
53	0	0	2	0	0.75	45	10	50	81.11	0.89
54	0	0	0	−2	0.75	45	6	10	48.88	0.10
55	0	0	0	2	0.75	45	6	90	100.0	2.02
56	0	0	0	0	0.75	45	6	50	96.66	4.54
57	0	0	0	0	0.75	45	6	50	94.44	4.00
58	0	0	0	0	0.75	45	6	50	94.00	3.99
59	0	0	0	0	0.75	45	6	50	95.00	4.35
60	0	0	0	0	0.75	45	6	50	94.00	4.05
61	0	0	0	0	0.75	45	6	50	96.00	4.00
62	0	0	0	0	0.75	45	6	50	94.50	4.45

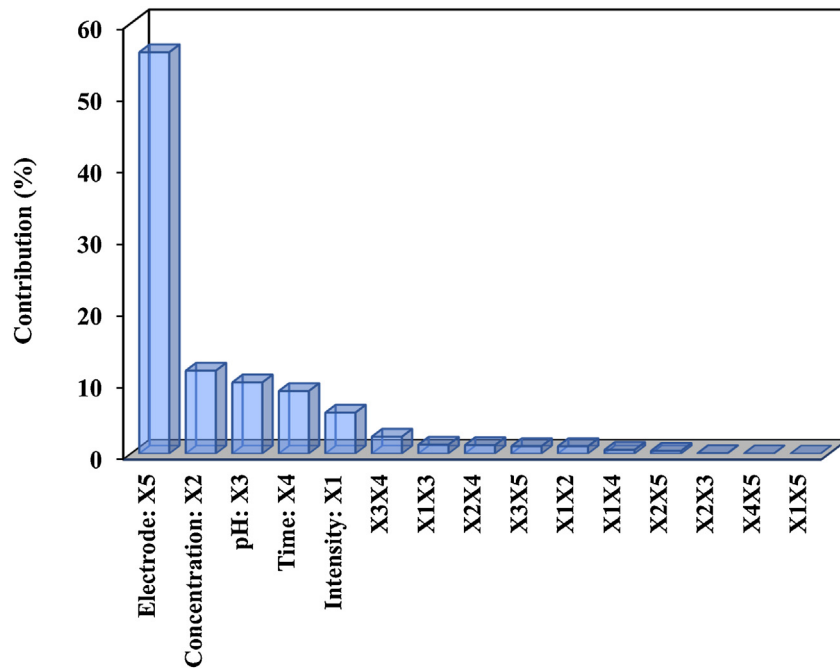


Fig. 2. Pareto Graphical Analysis of the effect of factors and interactions.

postulated mathematical models and the coefficients of determination.

3. Results and discussion

3.1. Effects of experimental parameters on phosphate removal

For the FD, 32 experiments were carried out. The different assays and the different results are shown in Table 2. This table shows that the best performance of phosphate removal was achieved with aluminum electrodes (100% of phosphate removal) was recorded for runs 17, 18, 25, 26, 29 and 30). By comparing the different results with the two types of electrode, we always obtained higher removal rates by using the aluminum electrodes under the same operating conditions. With this type of design, it was possible to evaluate the average, the principal effects of each factor and their interactions. The experimental response Y (phosphate removal rate) of FD is represented by a linear polynomial model taking into account the first-order interactions:

$$Y(\%) = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \varepsilon; i \neq j \quad (7)$$

Where X_i , the coded variables (-1 or $+1$); b_0 , the average of the responses obtained, b_i ; the estimate of the main effect of the factor i for the response Y , b_{ij} , the estimate of the interaction effect between the factors i and j for the response and ε represents the error on the response. The coefficients of the mathematical model are calculated by using the half-difference between the average of the responses at the high level of factor i and the average of the responses at the low level of the same factor i (Goupy and Creighton, 2006). In practice, they were calculated using the NEMROD software. The equation of the mathematical model is illustrated in Eq. (8):

$$\begin{aligned} Y_1(\%) = & 73.172 + 5.098X_1 - 7.246X_2 - 6.714X_3 + 6.297X_4 \\ & + 15.932X_5 + 2.182X_1X_2 + 2.401X_1X_3 + 0.577X_2X_3 \\ & - 1.568X_1X_4 + 2.338X_2X_4 + 3.286X_3X_4 - 0.047X_1X_5 \\ & - 1.359X_2X_5 + 2.193X_3X_5 - 0.422X_4X_5 \end{aligned} \quad (8)$$

The coefficient of determination $R^2 = 0.949$ is a value very close to 1, which means that the recorded responses are well fitted to the polynomial model. The coefficients $b_0 = 73.172$ represents the average value of the responses of the 32 runs. The model coefficient is statistically significant when it is greater than twice the experimental error σ ($2\sigma = 2.456$) (Feinberg, 1996). Thus, the five parameters studied and the interaction between pH and time significantly influence the studied process. The importance of the factors and their interactions are confirmed by the Pareto diagram (Fig. 2) whose different contributions (P_i) on the response are calculated by the following equation:

$$P_i = (b_i^2 / \sum b_i^2) * 100; (i \neq 0) \quad (9)$$

Where b_i represents the main coefficients and interaction coefficients of the model. The contributions of the main effects (X_1 , X_2 , X_3 , X_4 and X_5) and X_3X_4 interaction are respectively 5.73%, 11.57%, 9.94%, 8.74%, 55.97%, 2.38% and are illustrated in the Fig. 2.

From the Eq. (8), it appears that the coefficient of current intensity is positive ($b_1 = + 5.098$); this factor influences positively the phosphate removal. The percentage of phosphate removal increases on average 10.2% (2×5.098) when the current intensity goes from 0.5 to 1.0A. The second factor on the phosphate removal is the initial orthophosphate concentration with a negative effect ($b_2 = -7.246$). While increasing the phosphate concentration from 30 to 60 mg/L, the removal rate is reduced on average 14.492% (7.246×2). The pH's coefficient ($b_3 = -6.714$) is negative, it means that the increase of the initial pH of the solution contributes to decrease the removal rate of the phosphates. The rate decreases an average 13.428% (2×6.714) when the pH goes from 4 to 8. The electrolysis time factor with a positive effect ($b_4 = +6.297$) means that an increase of this factor contributes to increase the removal efficiency of the phosphate. The removal rate increases on average 12.59% (2×6.297) when the electrolysis time goes from 30 to 70 min. The last factor is the type of electrode, the removal of phosphate is strongly influenced by this factor ($b_5 = +15.932$) which has positive effect on the response. From a statistics point of view, the percentage of phosphate removal increases 31.864% (2×15.932) when aluminum electrodes are used, instead iron elec-

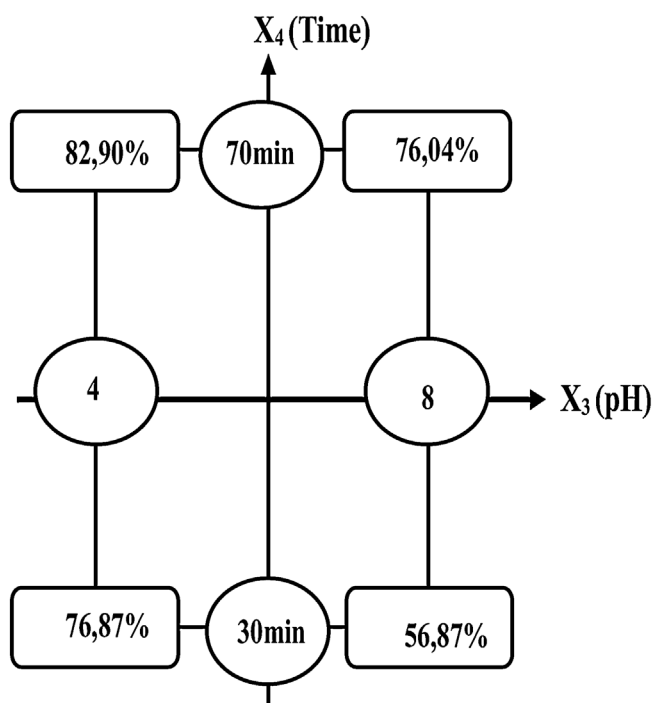


Fig. 3. Interaction between pH and electrolysis time.

trodes. The interpretation of the interaction X_3X_4 (initial pH-time) ($b_{34} = 3.286$) can be facilitated from Fig. 3.

The Fig. 3 is obtained by the combination of the levels of the two factors (initial pH and electrolysis time) on the summits of the square. For example, at pH 4 and 70 min of electrolysis time, an average reduction of 82.90% was recorded. When the initial pH of the solution (X_3) is fixed at the lowest level (pH 4), the time has a negligible effect on the removal of phosphates. The removal rate increased only from 76.87% to 82.90% (a gain of 6.03%). However, when the initial pH is fixed at the highest level (pH 8), the time has a significant influence on the response. The average rate passed from 56.87% to 76.04% (a gain of 19.17%). It can be seen with the interaction graph that the effect of the time depends on the pH value.

The effect of the factors obtained with the FD can be compared with those obtained by other authors using the classical method. Several authors have already shown that current intensity and the treatment time influence positively the phosphate removal by the EC process (Bektaş et al., 2004; Bouamra et al., 2012; İrdemez et al., 2006b; Omwene and Kobya, 2018; Vasudevan et al., 2008). These results are in accordance with the present study using the FD. Indeed, the removal efficiency of phosphate depends on the amount of metal cations generated in the medium which depends on electrolysis time and the current intensity according to Faraday's law (Kuokkanen et al., 2015). Thus, when the current intensity (or time) increases, the quantity of metal cation dissolved in solution increases, therefore the amount of metal hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or $\text{Al}(\text{OH})_3$ formed is important which adsorb a large amount of phosphate on their surface (Omwene and Kobya, 2018). The generated metal cations that are still free can also directly precipitate the phosphate ions in FePO_4 or AlPO_4 forms. These two mechanisms are responsible for phosphate removal in the water (Bektaş et al., 2004; Lacasa et al., 2011). The different flocs formed can be removed from the water by sedimentation. In addition, with a higher electric current, the fast production of small bubbles of hydrogen facilitates the flotation of flocs on the surface of the reactor (Attour et al., 2014). As mentioned above, the removal of phosphates by EC is mainly based on two mechanisms such as

adsorption on the surface of the metal hydroxides and precipitation (including co-precipitation and sweep precipitation).

The predominance and the solubility of these different coagulant forms of aluminum or iron depend on the pH of the aqueous medium. That is why the pH is one of the important factors affecting the performance of the EC process. Indeed, the Al^{3+} and Fe^{3+} cations are dominant at acidic pH, the large amount of metal cations would precipitate with the phosphate ions in the form of AlPO_4 and FePO_4 , this can explain the efficiency of the process at lower pH values. When the pH increases, the solubility of the various precipitates AlPO_4 , FePO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ increases, their formation decreases which would explain the decrease of the efficiency (Attour et al., 2014). Also, at acidic pH, the oxide surfaces have a net positive charge, and the adsorption of the anionic phosphate is enhanced by the Colombian attraction whereas at a higher pH, the surface of the oxide has a net negative charge and would tend to repulse the anionic phosphate in the solution (Kobya et al., 2010; Vasudevan et al., 2008).

The increase of the initial phosphate concentration causes a decrease in the phosphate removal efficiency and this result is similar to that of some authors working in different conditions but using the traditional method (Hashim et al., 2019; İrdemez et al., 2006b). This is due to the fact that with the parameters (intensity, pH and time) set, the amount of metal cations generated will also be set and is insufficient to coagulate the high phosphate concentrations. The last parameter of this study is the electrode type. It appears that the performance of the aluminum electrodes is higher than the iron electrodes. This results obtained with the experimental designs is in accordance with the following authors (İrdemez et al., 2006b; Behbahani et al., 2011). This is probably due to the strong adsorption capacity of aluminum hydroxides in comparison with those of iron. In addition, phosphate removal is mainly by adsorption on the metal hydroxide using iron electrodes whereas direct precipitation and adsorption on the metal hydroxides coexist using aluminum electrodes (Lacasa et al., 2011). This could explain the higher performance of aluminum electrodes.

Finally, the results obtained with the FD are very interesting because it enables to study the effects of the parameters and their interactions affecting the responses. It appears that the pH and the initial phosphate concentration placed at their low levels permit to have a significant removal rate whereas for the current intensity and the electrolysis time, they must be at their high levels to be favorable. The results obtained are similar to those obtained with the traditional method. However, this design cannot be used to determine the optimal conditions of the process (García-Gómez et al., 2014). A second-degree model would be appropriate. In this case the CCD was used.

3.2. Optimization of orthophosphate removal

3.2.1. Second-order polynomial models

In this part of the work, CCD was used to represent the responses (the phosphate removal rate: Y_1 and amount of sludge produced: Y_2) of the four numeric factors (current intensity (X_1), initial concentration of phosphate (X_2), initial pH (X_3) and time (X_4)) in the all experimental field. Moreover, the models allow to determine the best removal rate while minimizing the amount of sludge. This study was carried out separately with each electrode category (iron and aluminum). The experimental responses that were associated with CCD were represented by a second-order model:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 + \varepsilon; i \neq j \quad (10)$$

Where Y was the experimental response (the phosphate removal rate or the mass of sludge). b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} , X_i and X_j were the constant coefficient, linear coefficient, interaction coefficient, quadratic

coefficient and the coded values of the experimental parameters, respectively and ε represents the residual term (Hassani et al., 2018; Khataee et al., 2013). The coefficients of the different models are calculated by the method of the least squares (Goupy and Creighton, 2006):

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (11)$$

Where B is the vector of the coefficients; X is the matrix of the model and Y is the vector of the observed responses. For the calculation of the coefficients and the analysis of the data, the FD matrix in Table 2 was considered and was completed with a star matrix and a set of points at the center of the experimental domain for each type of electrode mentioned in the Table 3. 31 assays were required for response surface modeling for each material constituting the electrodes. For both types of electrodes, a total of 62 assays were performed. The experimental values of removal efficiency (%) and masse of sludge (g) can be seen in Tables 2 and 3. The second-order functions Eqs. (12)–(15) indicate the relationship between the responses and independent variables for each type of electrode: Aluminum electrodes:

$$\begin{aligned} Y_1(Al) = & 94.943 + 4.997X_1 - 6.791X_2 - 3.662X_3 + 8.177X_4 \\ & - 0.574X_1^2 + 0.212X_2^2 - 1.953X_3^2 - 4.592X_4^2 + 4.104X_1X_2 \\ & + 2.562X_1X_3 - 2.23X_2X_3 - 2.459X_1X_4 + 3.584X_2X_4 \\ & + 1.625X_3X_4 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} Y_2(Al) = & 4.197 + 0.314X_1 + 0.125X_2 + 0.03X_3 + 0.439X_4 \\ & - 0.841X_1^2 - 0.5X_2^2 - 0.867X_3^2 + 0.871X_4^2 + 0.026X_1X_2 \\ & + 0.133X_1X_3 - 0.213X_2X_3 + 0.004X_1X_4 - 0.022X_2X_4 \\ & + 0.196X_3X_4 \end{aligned} \quad (13)$$

Iron electrodes:

$$\begin{aligned} Y_1(Fe) = & 61.299 + 3.645X_1 - 3.48X_2 - 8.585X_3 + 7.073X_4 \\ & - 2.044X_1^2 + 0.151X_2^2 + 0.401X_3^2 - 2.183X_4^2 - 0.26X_1X_2 \\ & + 2.24X_1X_3 + 3.385X_2X_3 - 0.678X_1X_4 + 1.092X_2X_4 \\ & + 4.947X_3X_4 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} Y_2(Fe) = & 1.021 + 0.299X_1 - 0.047X_2 - 0.021X_3 + 0.308X_4 \\ & - 0.44X_1^2 - 0.008X_2^2 - 0.08X_3^2 + 0.016X_1X_2 - 0.003X_1X_3 \\ & - 0.028X_2X_3 + 0.108X_1X_4 - 0.015X_2X_4 - 0.011X_3X_4 \end{aligned} \quad (15)$$

With X_i the coded variables between -2 and $+2$; Y_1 and Y_2 represent the phosphate removal rate and the mass of sludge produced, respectively.

Eqs. (13) and (15) show that current intensity and electrolysis time strongly influence sludge production for both electrode types. The increase of the current intensity and the electrolysis time leads to a large production of sludge. This is illustrated by the three-dimensional representations (Fig. 4a and b).

In the case of aluminum electrodes, the representation shows a strong curvature with a large mass of sludge produced at a current intensity of 0.75A, an initial concentration of 45 mg/L, a duration of 50 min and a pH of 6 (Fig. 4a). This is probably due to the low solubility of aluminum hydroxides and aluminum phosphate formed at this pH. The interaction between current intensity and electrolysis time on phosphate removal with aluminum and iron electrodes are

respectively illustrated in Fig. 4c and d. When initial pH and initial concentration are kept constant in the center of the domain, current intensity and treatment time have a positive influence on the phosphate removal rate. Thus, the removal rate increases with the production of sludge.

3.2.2. Analysis and validation of postulated quadratic models

The analysis of variance (ANOVA) of the quadratic models is summarized in Table 4.

Through this table, it appears that the sum of squares due to residues is very small compared to the sum of the squares due to the regression. According to Walter (2010), the model is well adjusted if the sum of the squares due to the residues is less than one-third (or 33.33%) of the sum of the squares due to the regression, which clearly indicates that the different postulated models are well adjusted. Moreover, the analysis of the determination coefficients R^2 between the predicted and experimental responses is very important because they give a measure of the quality of the models (Hassani et al., 2014). Indeed, the determination coefficient R^2 reflects the contribution of the model in the restitution of the observed response variation (Khoder, 2011) and must be at least 0.80 for a good fit of a second-order model (Joglekar and May, 1987). The R^2 values of the postulated models are all greater than 0.8 (0.886 and 0.904 respectively for removal efficiency and the mass of sludge using aluminum electrodes and 0.895 and 0.962 using iron electrodes), which indicated that the applied models could be reliable for predicting the removal efficiency(%) and masse of sludge (g) (Hassani et al., 2015a). With aluminum electrodes, only 11.4% and 9.6% of the total variation were not explained by empirical models respectively for removal efficiency and mass of sludge. In addition, with iron electrodes, 10.5% and 3.8% of the total variation were not explained by empirical models respectively for removal efficiency and mass of sludge.

The F-value and the p-value are also important parameters for checking the significance and the adequacy of the models (Hassani et al., 2015b). The F-value calculated must be greater than the critical value in the Fischer table and a low p-value for the model to be significant. According to Table 4, the F-values of the models (348.265 for $Y_1(Al)$, 78.44 for $Y_2(Al)$, 39.81 for $Y_1(Fe)$ and 170.89 for $Y_2(Fe)$) are much higher than the critical value ($F_{14, 16, 0.05} = 2.373$) read in the Fischer table. This means that the four models obtained describe very precisely the responses variation (Khataee et al., 2013). Moreover, the ANOVA table shows that F-values of the lack of fit of the models (62.0179 for $Y_1(Al)$ and 11.09 for $Y_2(Al)$) with low probability values (p-value « 0.01) indicate that the lack of fit of the models are not significant (Assémian et al., 2018). It is the same for $Y_1(Fe)$ and $Y_2(Fe)$ with respective F-values of 5.93 and 8.83 with a low probability value (p-value « 0.05 for $Y_1(Fe)$ and p-value « 0.01 for $Y_2(Fe)$). Finally, the plots of predicted (Y_{cal}) values versus experimental values (Y_{exp}) for both removal efficiency (%) and masse of sludge (g) have been depicted in Fig. 5.

Fig. 5 shows that the values of the responses predicted by the four models agree well with the observed values because the different data points are distributed relatively on the first bisector. This confirms the values of the determination coefficients obtained in Table 4. It can therefore be concluded from the results of all these analyzes that the models obtained can be used to describe the process of orthophosphate removal in the study field.

3.2.3. Optimal conditions of the process

The rigorous search for optimal conditions for this study consists in determining the values of the current intensity, initial phosphate concentration, initial pH and time treatment making it possible to maximize the phosphate removal rate with a relatively high importance (weighting factor 5/5) while minimizing the mass of sludge produced (weighting factor 3/5) for each type of electrode

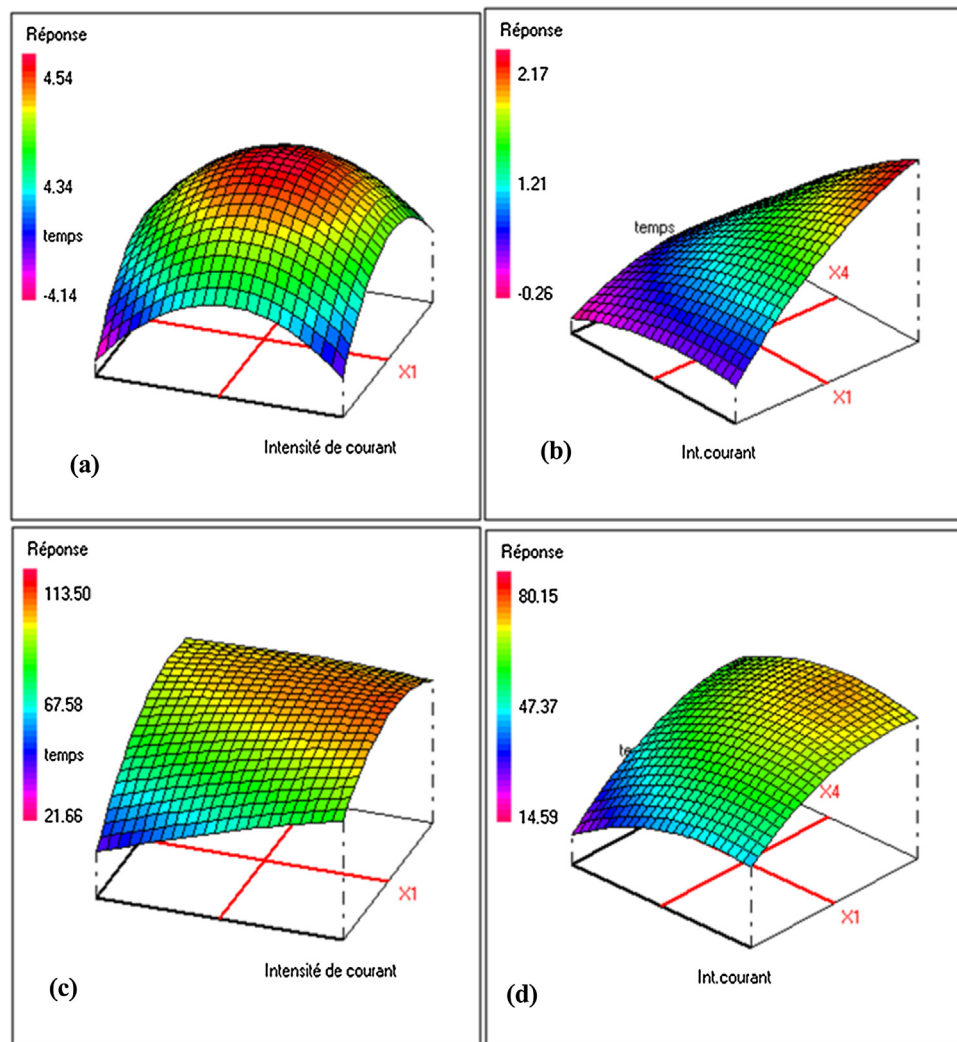


Fig. 4. Three-dimensional plot of the different responses as a function of current intensity and time: (a) sludge production with Al electrodes; (b) sludge production with Fe electrodes; (c) removal of phosphate with Al electrodes; (d) removal of phosphate with Fe electrodes.

Table 4

Summary of the statistical analysis of quadratic models obtained.

Source of variation	Sum of the squares		Degree of freedom		F-value		p-value	
	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂
Aluminum electrodes								
Models	5116.52	63.530	14	14	348.265	78.44	***	***
Residuals	657.10	6.7639	16	16				
Lack of fit	650.81	6.4100	10	10	62.0179	11.09	***	**
Error	6.2900	0.3471	6	6				
Total	5773.63	70.300	30	30				
Iron electrodes								
Models	4518.88	4.9786	14	14	39.81	170.89	***	***
Residuals	530.000	0.1963	16	16				
Lack of fit	481.340	0.1838	10	10	5.930	8.830	*	**
Error	48.6400	0.0125	6	6				
Total	5048.88	5.1749	30	30				

Aluminum electrodes: $R^2 = 0.886$ (removal efficiency); $R^2 = 0.904$ (sludge mass).

Iron electrodes: $R^2 = 0.895$ (removal efficiency), $R^2 = 0.962$ (sludge mass).

*** p-value « 0.1%.

** p-value « 1%.

* p-value « 5 %.

(García-Gómez et al., 2014; Zaviska et al., 2011). The optimum conditions for the removal of phosphates are shown in Table 5.

The value of the desirability function is 100% for two optimal conditions obtained. To confirm the adequacy and validity of the

model, additional experiments have been performed under optimal operating conditions. The removal efficiencies for the two types of electrodes obtained are about 99.33% and 2.1 g of sludge produced when the aluminum electrodes are used. With the iron

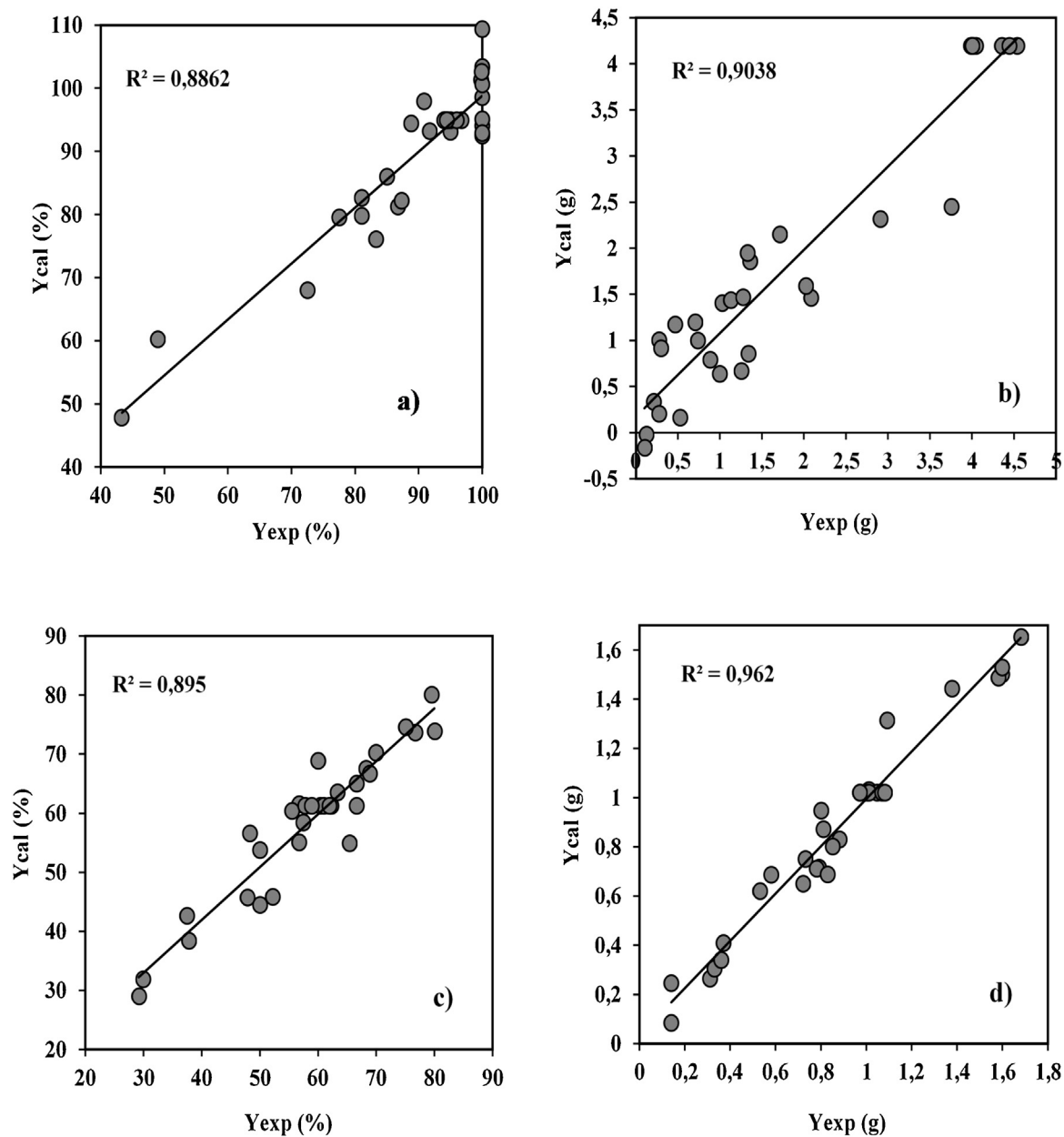


Fig. 5. Comparison between the experimental and calculated values: (a) Removal rate with Al electrodes, (b) sludge mass with Al electrodes, (c) Removal rate with Fe electrodes, (d) sludge mass with Fe electrodes.

Table 5
Optimal conditions obtained with the models.

Electrode	Factors (U_i)				Removal efficiency $Y_1 (%)$	mass of sludge $Y_2 (g)$
	$U_1 (A)$	$U_2 (mg/L)$	U_3	$U_4 (min)$		
Aluminum	1.09	48.55	4	59.19	99.97	1.96
Iron	0.85	26.8	3	47.48	85.75	0.89

electrodes, 80.74% was obtained as removal rate and a mass of 1.01 g of sludge produced. These values are close to the value proposed by the model. With aluminum electrodes, the treatment efficiency is maximum at pH 4 with a relatively low sludge mass. The mass of sludge produced is almost half of the one produced at pH 6. The explication given for this result are related to the high adsorption capacity of the flocs formed at pH 4, compared to that formed at pH 6 (Bennajah, 2007). Indeed, according to

this researcher work who studied the removal of fluoride ions by EC with aluminum electrodes, the flocs formed at pH 4 had a high porosity which is the seat of the adsorption of a significant amount of fluoride ions in solution. So, the sludge mass can thus be minimized while increasing the effectiveness of the treatment. Moreover, the optimal pH values obtained in the present study could be compared to some studies that already exist in the literature. These results on phosphate removal from synthetic effluents,

Table 6

An overview of some literature studies on phosphates removal from synthetic wastewater by EC process.

References	Electrodes (Anode/cathode)	Methodology	Operating Conditions	Optimal Conditions	Removal Efficiency (%)
İrdemez et al. (2006c)	Al/Al	Taguchi	$j = 0.25 - 1 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 50 - 500 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4 - 7$ $I = 0.75 \text{ A}$ $C_i = 100 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $t = 5 - 35 \text{ min}$	$j = 1 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 50 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 35 \text{ min}$	100
İrdemez et al. (2006a)	Fe/Fe	classical	$j = 250 \text{ A/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $j = 250 \text{ A/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $t = 5 - 40 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 3$ $t = 20 \text{ min}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 40 \text{ min}$	80
Behbahani et al. (2011)	Al/Al	classical	$j = 250 \text{ A/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $j = 250 \text{ A/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $t = 5 - 40 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 3$ $t = 20 \text{ min}$	100
	Fe/Fe	classical	$j = 250 \text{ A/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 10$ $t = 5 - 40 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 3$ $t = 40 \text{ min}$	84.74
Behbahani et al. (2013)	Al/Al	CCD	$j = 16.6 - 50 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 200 - 600 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3 - 11$ $t = 5 - 25 \text{ min}$	$j = 16.6 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 400 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 11.72 \text{ min}$	85.80
Attour et al. (2014)	Al/Al	classical	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 100 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 2 - 11$ $t = 10 - 140 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 3$ $t = 40 \text{ min}$	100
Omwene and Koby (2018)	Al/Al	classical	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 52 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4 - 7$ $t = 10 - 100 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 4$ $t = 30 \text{ min}$	100
	Fe/Fe	classical	$j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 52 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4 - 7$ $t = 10 - 100 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 5$ $t = 100 \text{ min}$	100
Hashim et al. (2019)	Al/Al	classical	$j = 4 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 100 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4 - 9$ $t = 5 - 60 \text{ min}$	$\text{pH}_i = 4$ $t = 45 \text{ min}$	> 95
Present study	Al/Al	CCD	$j = 2.27 - 11.4 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 10 - 90 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 2 - 10$ $t = 10 - 90 \text{ min}$	$j = 9.9 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 48.55 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 4$ $t = 59.19 \text{ min}$	99.97
	Fe/Fe	CCD	$j = 2.27 - 11.4 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 15 - 75 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 2 - 10$ $t = 10 - 90 \text{ min}$	$j = 7.73 \text{ mA/cm}^2$ $C_i = 26.8 \text{ mg/L}$ $\text{pH}_i = 3$ $t = 47.48 \text{ min}$	85.75

C_i:initial concentration, pH_i:initial pH, t : time, j : current density, CCD: Central composite Design.

using conventional techniques or experimental designs, were given in [Table 6](#).

As per these results, the optimal pH_i varied from 3 to 4 for Al electrodes and from 3 to 5 for Fe electrodes. The phosphate removal efficiency ranged from 80% to 100% for the Fe electrodes and from 85.8% to 100% for aluminum electrodes. The optimal effluent pH_i should be acidic for effective treatment, which agrees with the present study results. The optimal pH_i value of the effluent of 3 obtained in the present study with the iron electrodes are in agreement with those suggested by some authors ([Behbahani et al., 2011](#); [İrdemez et al., 2006a](#)). It is the same for authors ([Hashim et al., 2019](#); [İrdemez et al., 2006c](#); [Omwene and Koby, 2018](#)) using aluminum electrodes. These authors reported that an initial pH 4 of effluent allows to obtain better removal efficiencies.

4. Conclusion

The efficiency of phosphate removal in a synthetic aqueous medium was examined with the EC method using aluminum and iron electrodes connected in monopolar parallel mode. The conventional method was substituted by the experimental designs, which made it possible to minimize the number of runs. The FD made it possible to study the effects of the main factors (current intensity,

initial concentration, pH, electrolysis time and type of electrodes) on the removal rate. It appears that the current intensity and the electrolysis time have a positive effect while the pH and the initial concentration have a negative effect on the effectiveness of the treatment. This design has also shown that the use of aluminum electrodes gives better yields than those of iron. Subsequently, the CCD was used, on the one hand, to model the removal rate of phosphate and the mass of sludge produced during the treatment and on the other hand, to define the optimal operating conditions. 99.97% of removal rate of phosphate and 1.96 g of sludge were predicted by models with an electric current of 1.09A, an initial phosphate concentration of 48.55 mg/L, an initial pH of 4 and time 59 min with aluminum electrodes. With the iron electrodes, 85.75% and 0.89 g of sludge were predicted with a current of 0.85A, the initial concentration of phosphate 26.8 mg/L, an initial pH of 3 and the reaction time 47 min. Experiments carried out under optimal conditions confirmed that the models and the experimental results are in close agreement (99.33% against 99.97% for the model with Aluminum and 80.74% against 85.75 for the model with iron). The different results obtained enable to conclude that electrocoagulation is an adequate method for treating phosphate wastewater and that RSM is a powerful statistical technique permitting to predict and optimize the removal rate in the experimental field presented.

Acknowledgement

The authors would like to thank anonymous reviewers who provided helpful comments. This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

- AFNOR, 1994. *Essais des Eaux. Dosage des phosphates, des polyphosphates et du phosphore total in: Qualité de l'eau. Association Française de Normalisation, Paris*, pp. 356–366.
- Aghapour, A.A., Nemati, S., Mohammadi, A., Nourmoradi, H., Karimzadeh, S., 2016. Nitrate removal from water using alum and ferric chloride: a comparative study of alum and ferric chloride efficiency. *Environ. Health Eng. Manage. J.* 3, 69–73, <http://dx.doi.org/10.15171/ehemj.2016.03>.
- Alimohammadi, M., Askari, M., Dehghani, M.H., Dalvand, A., Saeedi, R., Yetilmezsoy, K., Heibati, B., McKay, G., 2017. Elimination of natural organic matter by electrocoagulation using bipolar and monopolar arrangements of iron and aluminum electrodes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 2125–2134, <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1402-3>.
- Assémian, A.S., Kouassi, K.E., Drogui, P., Adouby, K., Boa, D., 2018. Removal of a persistent dye in aqueous solutions by electrocoagulation process: modeling and optimization through response surface methodology. *Water. Air. Soil Pollut.* 229, 184, <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-018-3813-2>.
- Assidjo, E., Yao, B., Akou, E., Ado, G., 2005. Optimization of the treatment conditions of cocoa butter in order to reduce non-quality. *J. Chemom.* 19, 543–548, <http://dx.doi.org/10.1002/cem.953>.
- Attour, A., Touati, M., Tili, M., Ben Amor, M., Lapique, F., Leclerc, J.-P., 2014. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 123, 124–129, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030>.
- Behbahani, M., Alavi Moghaddam, M.R., Arami, M., 2013. Phosphate removal by electrocoagulation process: optimization by response surface methodology method. *Environ. Eng. Manage. J.* 12, 2397–2405, <http://dx.doi.org/10.30638/eemj.2013.291>.
- Behbahani, M., Alavi Moghaddam, M.R., Arami, M., 2011. A comparison between aluminum and iron electrodes on removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation process. *Int. J. Environ. Res.* 5, 403–412, <http://dx.doi.org/10.22059/IJER.2011.325>.
- Bektaş, N., Akbulut, H., Inan, H., Dimoglo, A., 2004. Removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 106, 101–105, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.10.002>.
- Bennajah, M., PhD dissertation 2007. *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift*. National Polytechnic Institute of Toulouse, France, pp. 186.
- Bouamra, F., Drouiche, N., Ahmed, D.S., Lounici, H., 2012. Treatment of Water Loaded With Orthophosphate by Electrocoagulation. *Procedia Eng. SWEE'11* 33, 155–162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1188>.
- Coulibaly, S.L., PhD dissertation 2014. *Abattement des phosphates des eaux usées par adsorption sur des géomatériaux constitués de Latérite, grès et schistes ardoisiers*. University of Lorraine, France, pp. 200.
- Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1, 257–272, <http://dx.doi.org/10.2174/187221207782411629>.
- Feinberg, M., 1996. Optimization of the response. In: *Valorization of methods of analysis, a chemometric approach to quality assurance in the laboratory*. Masson, Paris, pp. 255–271.
- Franco, D., Lee, J., Arbelaez, S., Cohen, N., Kim, J.-Y., 2017. Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation. *Ecol. Eng. Sustain. Landscapes* 108, 589–596, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.07.031>.
- García-Gómez, C., Drogui, P., Zavisla, F., Seyhi, B., Gortáres-Moroyoqui, P., Buelna, G., Neira-Sáenz, C., Estrada-alvarado, M., Ulloa-Mercado, R.G., 2014. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 732, 1–10, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.032>.
- Goupy, J., Creighton, L., 2006. *Introduction aux plan d'expérience*, 3rd ed., pp. 336. Dunod, France.
- Hashim, K.S., Al Khaddar, R., Jasim, N., Shaw, A., Phipps, D., Kot, P., Pedrola, M.O., Alattabi, A.W., Abdulredha, M., Alawsh, R., 2019. Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water. *Sep. Purif. Technol.* 210, 135–144, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.056>.
- Hassani, A., Alidokht, L., Khataee, A.R., Karaca, S., 2014. Optimization of comparative removal of two structurally different basic dyes using coal as a low-cost and available adsorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 1597–1607, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.10.014>.
- Hassani, A., Eghbali, P., Metin, Ö., 2018. Sonocatalytic removal of methylene blue from water solution by cobalt ferrite/mesoporous graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/mp) nanocomposites: response surface methodology approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 32140–32155.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, M., Kıranşan, M., 2015a. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (PA), 2738–2749, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.014>.
- Hassani, A., Kıranşan, M., Soltani, R.D.C., Khataee, A., Karaca, S., 2015b. Optimization of the adsorption of a textile dye onto nanoclay using a central composite design. *Turk. J. Chem.* 39, 734–749.
- Hosni, K., Ben Moussa, S., Ben Amor, M., 2007. Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition. *Desalination* 206 (206), 279–285, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.570>, EuroMed.
- Idrissi, L., PhD dissertation 2006. *Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions orthophosphates, nitrite, nitrate et ammonium*. University of MOHAMMED V of Rabat, Maroc, pp. 133.
- İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., Yıldız, Y.Ş., 2006a. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *J. Hazard. Mater.* 137, 1231–1235, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.019>.
- İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., Yıldız, Y.Ş., Bingül, Z., 2006b. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 52, 218–223, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.008>.
- İrdemez, Ş., Yıldız, Y.Ş., Tosunoğlu, V., 2006c. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 52, 394–401, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.05.020>.
- Joglekar, A.M., May, A.T., 1987. *Product excellence through design of experiments*. *Cereal Foods World* 32, 857–868.
- Kalkhoff, S.J., Hubbard, L.E., Tomer, M.D., James, D.E., 2016. Effect of variable annual precipitation and nutrient input on nitrogen and phosphorus transport from two Midwestern agricultural watersheds. *Sci. Total Environ.* 559, 53–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.127>.
- Kasiri, M.B., Modirshahla, N., Mansouri, H., 2013. Decolorization of organic dye solution by ozonation: Optimization with response surface methodology. *Int. J. Ind. Chem.* 4, 3, <http://dx.doi.org/10.1186/2228-5547-4-3>.
- Khataee, A., Alidokht, L., Hassani, A., Karaca, S., 2013. Response surface analysis of removal of a textile dye by a Turkish coal powder. *Adv. Environ. Res.* 2, <http://dx.doi.org/10.12989/aer.2013.2.4.291>.
- Khoder, K., PhD dissertation 2011. *Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses*. University of LIMOGES, France, pp. 173.
- Koby, M., Demirbas, E., Dedeli, A., Sensory, M.T., 2010. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *J. Hazard. Mater.* 173, 326–334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.092>.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., Lassi, U., Roininen, J., 2015. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. *J. Water Process Eng.* 8, e50–e57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.008>.
- Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernández, F.J., Rodrigo, M.A., 2011. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminum electrodes. *Chem. Eng. J.* 172, 137–143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.080>.
- Mahvi, A.H., Ebrahimi, S.J.A., Mesdaghinia, A., Gharibi, H., Sowlat, M.H., 2011. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *J. Hazard. Mater.* 192, 1267–1274, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.041>.
- Omwene, P.L., Koby, M., 2018. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: a comparative study. *Process Saf. Environ. Prot.* 116, 34–51, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.005>.
- Saad, R., PhD dissertation 2008. *Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des groupements ammonium*. University of Laval, Canada, pp. 156.
- Tir, M., PhD dissertation 2009. *Utilisation des techniques électrolytiques dans le traitement des émulsions Hydrocarbone/eau*. University of M'Hamed Bougara, Boudjerridj, pp. 173.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., Sozhan, G., 2009. Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminum, aluminum alloy and mild steel anodes. *J. Hazard. Mater.* 164, 1480–1486, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.076>.
- Vasudevan, S., Sozhan, G., Ravichandran, S., Jayaraj, J., Lakshmi, J., Sheela, M., 2008. Studies on the removal of phosphate from drinking water by electrocoagulation process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2018–2023, <http://dx.doi.org/10.1021/ie0714652>.
- Walter, T., 2010. *Walter Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, notion de plans d'expérience*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 535.
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., Zheng, Z., 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 2908–2917, <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-012-0799-y>.
- Yates, P., Mee, R.W., 2000. Fractional factorial designs that restrict the number of treatment combinations for factor subsets. *Qual. Reliab. Eng. Int.* 16, 343–354, [http://dx.doi.org/10.1002/1099-1638\(200009/10\)16:5<343::AID-QRE343>3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/1099-1638(200009/10)16:5<343::AID-QRE343>3.0.CO;2-S).
- Yobouet, Y.A., Adouby, K., Drogui, P., 2016. Experimental methodology to assess retention of heavy metals using soils from municipal waste Landfills. *Water. Air. Soil Pollut.* 227, 37, <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-015-2706-x>.

- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., Lafrance, P., 2011. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *J. Hazard. Mater.* 185, 1499–1507, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.075>.
- Zongo, I., Leclerc, J.-P., Maïga, H.A., Wéthé, J., Lapique, F., 2009. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminum and iron electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 66, 159–166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.012>.
- Zran, E., Yao, B., Trokourey, A., Yobouet, A., Drogui, P., 2015. An optimized pathway for phosphate ions removal from aqueous solution based on experimental design methodology. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 3117–3124, <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0738-1>.



Nitrate removal by electrocoagulation process using experimental design methodology: A techno-economic optimization

Judicaël Ano^a, Bi Gouessé Henri Briton^{a,*}, Konan Edmond Kouassi^b, Kopoin Adouby^a

^a Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN), Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny (Côte d'Ivoire), BP 1093, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

^b Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie du Milieu (LTPCM), UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801, Abidjan 01, Côte d'Ivoire

ARTICLE INFO

Editor: Teik Thy Lim

Keywords:

Electrocoagulation
Optimization
Nitrate removal
Ammonium generated
Operating cost

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate nitrate removal from simulated effluent by electrocoagulation (EC) process using experimental designs methodology (EDM). Plackett-Burman design (PBD) was firstly used for screening of five factors, such as current intensity (0.5–2 A), treatment time (20–60 min), initial effluent pH (4–10), electrode type (Fe, Al) and electrolyte type (Na_2SO_4 , NaCl), on nitrate removal. Respective contributions of factors were 41.56 %, 26.51 %, 7.04 %, 23.98 % and 0.91 %. Results showed also that high current intensity, high electrolysis time, low initial pH as well as the use of aluminum electrodes, are favorable to high nitrate removal. Then, Box-Behnken design (BBD) was used to optimize nitrate removal while minimizing ammonium generated and operating cost. The optimal conditions obtained are the following: intensity 1.80 A, time 33.0 min and pH 8.73. Under these conditions, 73.8 % of nitrate were eliminated against 12.02 mg/L of ammonium and 1.8 g of metallic residues generated for an operating cost of 1.3 \$ US/m³. Based on these results, EC can be considered as an efficiency process for nitrate removal. Also, it was found that BBD could be a reliable statistical tool to model the process and to determine the optimal conditions in terms of cost-effectiveness.

1. Introduction

Nitrates, generally resulting from the degradation cycle of organic matter, occur naturally at low concentrations in surface water and groundwater. However, its concentrations have continued to evolve over the past 20 years [1], with the direct consequence of pollution of water resources and public health problems [2]. Several anthropogenic sources are responsible for water contamination by nitrate, such as the intensive use of nitrogen fertilizers during agricultural practices, animal waste, septic systems and domestic and industrial activities [3]. Nitrate causes eutrophication of rivers, lakes and seas, affecting water quality [4]. Indeed, this phenomenon can cause depletion of oxygen levels in water via the decomposition of organic matter, which can have harmful effects on aquatic life [5]. Otherwise, nitrate itself is not toxic, however its biological reduction to nitrite can have harmful effects on humans such as methaemoglobinemia in infants and pregnant women as well as syntheses of nitrosamines and nitrosamides which can cause cancer and liver damage [6]. For this reason, the maximum level of this anion admissible in drinking water is set at 50 mg/L by the World Health Organization (WHO) [7].

In order to reduce environmental and health risks, various methods

have been developed to remove nitrate from water and wastewater. These include ion exchange, membrane technologies, chemical reductions and biological treatments. However, most of these methods have limitations in their implementation. Ion exchange and membrane technologies do not destroy nitrate but concentrate it mainly as secondary brine waste which can also pose a disposal problem, and they are also considered to be expensive methods [6,8]. Chemical reduction requires a continuous supply of chemical reagents with the consequent production of excess sludge [8], while biological denitrification is slow and requires a constant supply of organic substrates. In addition, this biological method requires the removal of biomass sludge and disinfection of denitrified water [6].

EC is an electrochemical method which offers an interesting alternative because it has many advantages such as flexibility, environmental compatibility, energy efficiency, cost-effectiveness, better ability to automate [9] and does not necessarily require the use of chemical, thus reducing the cost of treatment. It is also a very efficient technology for the treatment of different types of pollutants (organic or inorganic) because it combines the advantages of coagulation-flocculation, flotation and electro-oxidation/reduction [10]. In the EC process, coagulants are generated in situ using the electrodisolution of a

* Corresponding author.

E-mail address: britonbig@yahoo.fr (B.G. Henri Briton).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104292>

Received 8 May 2020; Received in revised form 20 June 2020; Accepted 16 July 2020

Available online 23 July 2020

2213-3437/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

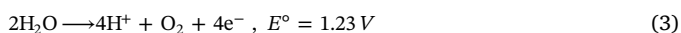
Nomenclature

ANOVA	Analysis of variance
BBD	Box-Behnken design
b_i	effect of factor i
C_r	Concentration of pollutants (mg/L)
EC	Electrocoagulation
EDM	Experimental design methodology
F	Faraday's constant ($C \cdot mol^{-1}$)
I	Current (A)
PBD	Plackett-Burman design

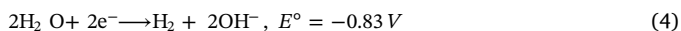
RO	Reverse osmosis
RSM	Response surface methodology
R^2	Regression coefficient
t	Electrolysis time (s)
U	Cell voltage (V)
V	Cell volume (m^3)
WHO	World Health Organization
X_i	Coded variable
Y	Dependent variable
φ	Faradic yield

sacrificial anode, usually made of iron or aluminum following the passage of an electric current applied between the metal electrodes [11]. The main reactions taking place at the electrode neighborhoods are followed:

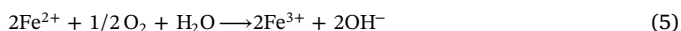
At the anode: the aluminum or iron metal oxidizes releasing cations in the solution (Eqs. (1) and (2)) accompanied of parasite reaction which is oxygen evolution (Eq. (3)):



At the cathode: water is reduced to gaseous hydrogen and hydroxide ion according to Eq. (4):

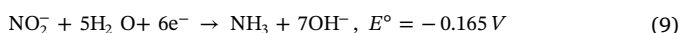
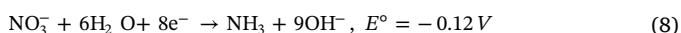
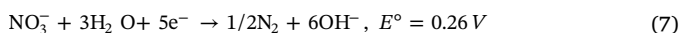
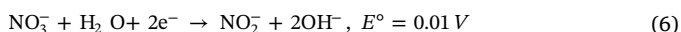


Ferrous ions are unstable, they can oxidize in contact with dissolved oxygen to give ferric ions according to Eq. (5):



The metal cations (Fe^{2+}/Fe^{3+} or Al^{3+}) and the hydroxide ions OH^- produced at the electrodes are transferred into the solution and undergo further spontaneous hydrolysis reactions to form various monomeric and polymeric species, which transform finally into hydroxides flocs $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ and $Fe(OH)_2$ [12,13]. These flocs have large surfaces, which makes them beneficial for rapid adsorption and pollutants trapping [11]. Another advantage is that the hydrogen gaseous generated at the cathode promotes the flocs separation by flotation [14]. Other alternative mechanisms of pollution reduction are added to traditional mechanisms depending on the nature of the pollutant.

Many researchers have shown great interest for the EC process because its application for the treatment of a wide variety of wastewater has been widely reported in the literature [15]. EC has been used to reduce nitrate from surface wastewater, groundwater and industrial wastewater [16]. Most of the studies have focused on the effects of operating parameters on process efficiency as well as on the removal mechanism [17–19]. According to many authors, the mechanism consists of two pathways: electroreduction and electrocoagulation. The electroreduction process involves nitrate reduction on the cathode mainly into ammonia/ammonium with nitrite as an intermediate [20]. Nitrate conversion into nitrogen gas is possible in this process [21,22]. The possible reactions at the cathodes are as follows (Eqs. (6)–(11) [23,24]):



In addition, metal cations and metal hydroxides take also part in the traditional EC process. However, the mechanisms involved in removing of nitrate and ammonium had been reported by some authors. Emamjomeh et al. [21], who worked with high electric currents (2.5 A) using aluminum electrode, assumed that no adsorption phenomenon has taken place and that the electrochemical reduction in ammonium and nitrogen gas was only responsible for the nitrate removal. These results do not agree with those of some authors [22,25,26]. Working under different experimental conditions, these authors assumed that the adsorption or the trapping of nitrate by the metallic hydroxides contributes to its removal from water. Another study was carried out by Yehya et al. [20] using aluminum electrodes at high current intensity (4.5 A). They reported that electroreduction of nitrate to ammonium was predominant followed by the adsorption of ammonium by the growing metal flocs. During the EC process, the bubbles of hydrogen gas produced at the cathode bind to pollutants by reducing their specific weight [27] and bring them to the surface of the treated water.

Although the proposed mechanisms differ from one author to another, the formation of ammonium as the main by-product is beyond doubt. Also, numerous studies, found in the literature, had shown that various parameters influence the process of nitrate removal by EC. The study of these parameters by the classical method (OFAT: one factor at a time) presents limitations such as high time-consuming and high cost as a result of numerous experiments, absence of interactive effects and impossibility to find the best optimal condition of the EC process [28,29]. The use of EDM can be interesting to overcome the limitations of the classical method. EDM consists in simultaneously varying the levels of the factors, thereby reducing the number of tests to be performed while maintaining the quality of the information sought [30]. It also allows the study of interactions between factors and the perfect optimization of processes [28]. Plackett-Burman design (PBD) and response surface methodology (RSM), respectively applied for screening and optimization of the factors, are the most used among the many designs that exist [31].

According to previous studies, current intensity, electrolysis time, initial pH, nature of electrodes and electrolyte type are the most studied parameters because they control the efficiency and the mechanisms of EC nitrate removal. At the present state of our knowledge, the use of PBD to screen and to evaluate the effects of these parameters does not exist in the literature. In addition, RSM has been used by some authors to optimize nitrates removal [2,32,33]. However, the effects of important factors and their interactions on ammonium formation using RSM, have rarely been found in the literature. Also, the mass of the flocs and the operating cost are generally not quantified and modeled with the aim of a techno-economic optimization.

The main of this study is to evaluate the performance of EC process to treat nitrate in synthetic water using an experimental design methodology. The specific objectives of this work are as follows: i) to screen and quantify the effect of the factors (current intensity, electrolysis time, initial pH, type of electrodes and type of electrolyte) on the effectiveness of the treatment using PBD, ii) model the nitrate removal, concentrations of ammonium generated, the mass of flocs produced and

the operating cost by the Box-Behnken design (BBD) and iii) find the operational conditions leading to a better reduction of nitrate with low ammonium formation and operating cost.

2. Material and methods

2.1. Preparation of synthetic wastewater and chemical analysis

The synthetic wastewater used throughout this study contains 120 mg/L of nitrate and was prepared from KNO_3 (Panreac, 99 % purity). The reagent is previously dried in an oven at 105 °C for 24 h then a mass of 1.5648 g of KNO_3 is dissolved in distilled water to prepare 8 L of the solution. Using a pH meter (HANNA HI 98150), the initial pH is adjusted with NaOH (1 M) or HCl (1 M) solutions. To improve the conductivity, 2 g of Na_2SO_4 or NaCl (Prolabo, purity 99 %) were added to the synthetic nitrate solution before treatment.

For this study, the characterization of the treated water was made by determining the residual nitrate and ammonium generated. The nitrate determination was made by molecular absorption spectrometry using a spectrophotometer (JASCO V-530 UV-vis, Japan) according to standard AFNOR NFT 90-045 [34], and ammonium by the titrimetry method after distillation according to standard AFNOR NFT 90-015 [35].

2.2. Experimental device and protocol

Ten electrodes (five anodes and five cathodes), flat and rectangular shape (10 cm width x11 cm high) each, were used in this study. These electrodes are placed vertically and connected in monopolar configuration in a reactor made of acrylic material having dimensions (12.5 cm (width) × 12.5 cm (length) × 20 cm (depth)). The electrodes are fully immersed in the reactor with an inter-electrode distance of 10 mm (Fig. 1). The electric current used was imposed by means of a DC power source (ELC-AL781D: 0–5 A; 0–30 V, France) and the intensity was measured by an ammeter ALDA DT-830D. All EC tests were carried out in a batch reactor under a galvanostatic regime. To assure constant homogeneity inside the reactor during EC treatment, the synthetic wastewater was continuously mixed using a magnetic stirrer at 700 rpm (AGIMATIC –N).

A working volume of 1.7 L of synthetic effluent was used in EC reactor. The treatment started after having set the current intensity on the desired value. At the end of each run, the treated effluent was carefully collected and subjected to settling in a 2 L cylinder during 24 h. After setting step, the supernatant was filtered using a glass micro-fiber filter Whatman™ ($\phi = 47$ mm) under vacuum. The filtrate serves as

Table 1
Experimental domain of BBD.

Coded variables (X_i)	Factors (U_i)	Level of experience		
		Low (-1)	Center (0)	High (+1)
X_1	Current intensity (A): U_1	0.5	1.25	2
X_3	Time (min) : U_2	20	40	60
X_3	pH : U_3	4	7	10

a sample whose characterization relates to the determination of the residual concentrations of nitrate and ammonium. The removal efficiency of nitrate $Y(\%)$ was calculated using Eq. (12):

$$Y(\%) = 100 \cdot (C_0 - C_r) / C_0 \quad (12)$$

Where C_0 (mg/L) and C_r (mg/L) are the initial and residual concentrations of nitrate ions.

The sludge obtained after each filtration was dried in an oven at 105 °C during 24 h and then weighed.

2.3. Experimental designs methodology

The process of nitrates removal by EC technique is described using the experimental designs. The operating parameters which influence the process are called factor noted X_i and the quantity of interest measured at the end of each test is called response noted generally Y [36]. The design aim to determine the influence of the factors $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ on the response by establishing a link between the two types of quantities by a mathematical model which can be expressed as follows (Eq. (13)):

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) \quad (13)$$

Generally, the function f is a first-order or second-order polynomial function [36]. Statistical analysis of the mathematical function and coefficients makes it possible to interpret the influence of the factors on the response and to find the nominal values of the factors (maximum or minimum) which correspond to the best conditions of the process [37]. In this study, PBD was first used to screen influent factors and to determine their main effects on nitrate removal efficacy as response (Y). The factors and their levels (low (-1) and high (+1)) are as follows: current intensity (0.5–2 A), treatment time (20–60 min), initial effluent pH (4–10), electrode type (Fe, Al) and electrolyte type (Na_2SO_4 , NaCl) and were designated as X_1, X_2, X_3, X_4 and X_5 , respectively. With this conception, the relation which links the response to the factors has been

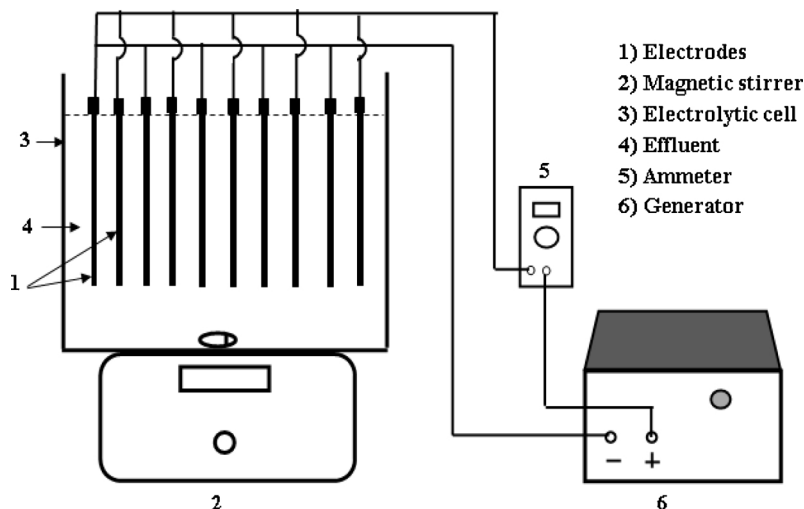


Fig. 1. Schematic representation of EC process setup.

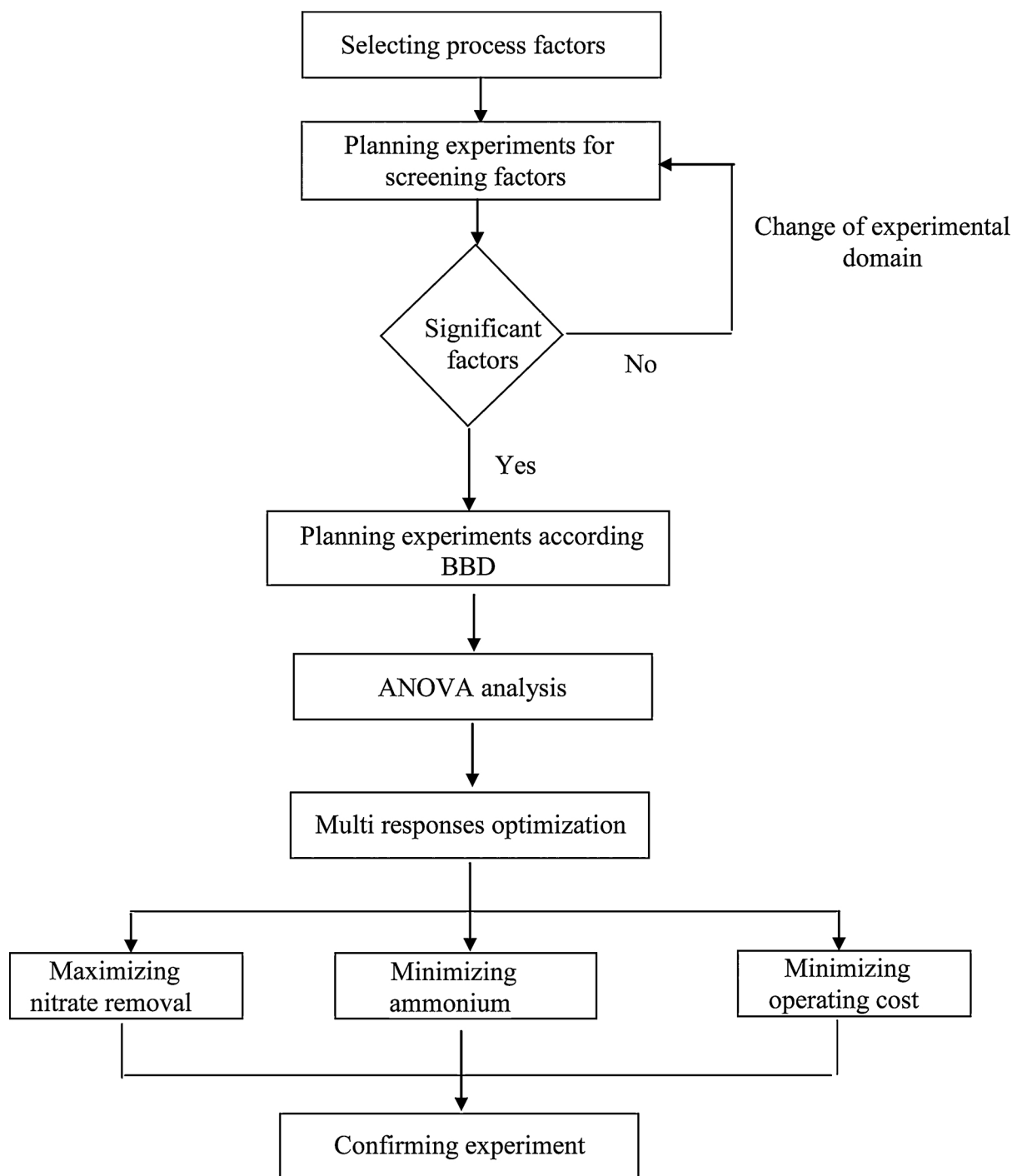


Fig. 2. Flowchart for the optimal treatment conditions of synthetic nitrate wastewater by electrocoagulation.

expressed according to Eq. (14) [31,38]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i \quad (14)$$

Where Y , b_0 , b_i , and X_i represent the experimental response (nitrate removal), the responses average value of the 8 assays, the main effect of each factor i on the response, and the coded variable of factors (-1 or $+1$), respectively. The factors influencing the process have significant b_i coefficients, i.e. b_i greater than twice the standard deviation of the model or experimental error [39]. When the coefficient and its standard deviation are in the same order of magnitude, the influence of the factor is possible and the experimenter should use his knowledge of the

phenomenon and the challenges of the study to make a decision [40]. The contribution of factors (P_i) (Eq. (15)) according to the Pareto diagram also assesses the importance of the main factors on the response.

$$P_i = (b_i^2 / \sum b_i^2) * 100 (i \neq 0) \quad (15)$$

Where, b_i is the estimate coefficient of factor i .

The preliminary study carried out with PBD made it possible to select three variables or factors such as current intensity, treatment time and pH in order to model the responses by RSM using BBD. Thus, the aluminum electrode and the NaCl electrolyte were considered as fixed factors. Indeed, RSM is a collection of statistical and mathematical tools useful for developing, improving and optimizing processes [36].

Table 2
Experimental matrix, experimentation design and responses of PBD.

Runs	Experimental matrix					Experimental design					NO ₃ ⁻ removal Y ₁ (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₅	
1	1	1	1	-1	1	2	60	10	Fe	NaCl	57.08
2	-1	1	1	1	-1	0.5	60	10	Al	Na ₂ SO ₄	35.75
3	-1	-1	1	1	1	0.5	20	10	Al	NaCl	31.50
4	1	-1	-1	1	1	2	20	4	Al	NaCl	54.33
5	-1	1	-1	-1	1	0.5	60	4	Fe	NaCl	30.66
6	1	-1	1	-1	-1	2	20	10	Fe	Na ₂ SO ₄	21.92
7	1	1	-1	1	-1	2	60	4	Al	Na ₂ SO ₄	81.91
8	-1	-1	-1	-1	-1	0.5	20	4	Fe	Na ₂ SO ₄	19.58

This methodology generally enables to develop second-degree mathematical functions (Eq. (16)) [41]:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2; i \neq j \quad (16)$$

Where, Y, b₀, b_i, b_{ii}, b_{ij}, X_i and X_j represent the predicted response, the constant coefficient, the linear coefficient, the interaction coefficient, the quadratic coefficient and the coded values of the factors, respectively.

The coefficients estimation of the mathematical model is obtained by fitting the experimental data to the theoretical data according to the criterion of least squares [36]. BBD was used to develop regression models to model the responses which are nitrate removal efficiency (Y₁), ammonium generated (Y₂), mass of flocs produced (Y₃) and operating cost (Y₄). The three coded values (-1, 0, +1) and the experimental domain are illustrated in Table 1.

The number of experiments (N) necessary for the development of the Box-Behnken matrix is defined by Eq. (17):

$$N = 2k(k-1) + c_0 \quad (17)$$

Where, k is the number of factors and c₀ the number of tests in the center of domain.

A schematic diagram presenting the steps followed for EDM is as follows (Fig. 2)

The actual values of the factors are generally expressed in different units. It is therefore important to code the actual values of these factors in order to easily compare their effects. The conversion of real values into coded values of a factor i is done with Eq. (18):

$$X_i = (U_i - U_{i,0})/\Delta U_i \quad (18)$$

Where, X_i, U_i, U_{i,0} et ΔU_i represent coded value, real value, real value in

the center of the experimental domain and the step of variation, respectively.

All the experimental data were analyzed using NemrodW (version 9901 French LPRAI - Marseille Inc., France). These data include the statistical significance of the models evaluated through the analysis of variance (ANOVA) with a confidence level of 95 %, the standard deviation or experimental error, the coefficients of the postulated mathematical models and the coefficients of determination.

2.4. Operating cost evaluation

The operating cost in the EC process is generally related to the cost of electrical energy, electrodes, chemicals, maintenance of the experimental device and sludge treatment [42]. In this study, the cost of the operation is estimated taking into account the energy consumed and the loss of mass because they are the most important and is expressed through Eq. (19) [1]:

$$\text{Operating cost (US/m}^3\text{)} = aC_{\text{electrode}} + bC_{\text{energy}} \quad (19)$$

Where C_{electrode}, C_{energy}, a and b represent respectively the electrode mass lost during each test (kg/m³), the energy consumed (kWh/m³), the unit price of energy estimated approximately at 0.059 US \$ / kWh and the unit price of aluminum in June 2019 estimated at 1.7618 \$ US /kg.

The electrode mass losses are obtained by differentiating the electrode masses at the start and at the end of each experiment. This loss of mass varies according to the intensity of the current and the reaction time and can be evaluated according to Faraday's law taking into account the correction factor φ (Eq. (20)) [11]:

$$C_{\text{electrode}} (\text{kg/m}^3) = \phi ItM/nFV \quad (20)$$

Where M, I, t, n, F, V and φ respectively represent the molar mass of aluminum (26.98 g/mol), current intensity (A), electrolysis time (s), number of electrons transferred in the reaction (n = 3), Faraday constant (96,487 C/mol), reactor volume (m³) and faradic yield.

The energy consumed is estimated according to Eq. (21):

$$C_{\text{energy}} (\text{kg/m}^3) = UIt/V \quad (21)$$

Where, U, I, t and V represent the cell voltage (V), current intensity (A), electrolysis time (h) and reactor volume (m³), respectively.

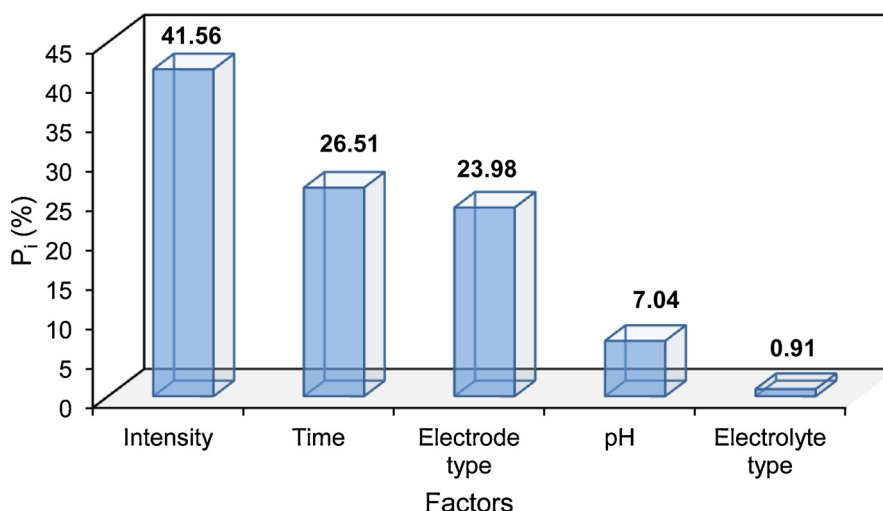


Fig. 3. Graphical Pareto analysis of the effects of factors with PBD.

Table 3
Experience matrix and results of BBD.

Runs	Experimental matrix			Nitrate removal Y_1 (%)		Ammonium generated Y_2 (mg/L)		Masse of sludge Y_3 (g)		Operating cost Y_4 (US \$/m ³)	
	X_1	X_2	X_3	Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred
1	-1	-1	0	45.00	48.56	5.40	5.47	0.232	0.053	0.206	0.236
2	1	-1	0	65.57	65.14	7.20	9.18	1.199	1.081	0.860	0.757
3	-1	1	0	70.98	71.41	16.20	14.22	0.989	1.107	0.748	0.850
4	1	1	0	82.26	78.69	23.00	22.92	3.303	3.480	2.319	2.288
5	-1	0	-1	65.65	63.31	12.60	12.47	0.585	0.600	0.441	0.490
6	1	0	-1	73.15	74.80	21.60	19.57	2.573	2.530	1.479	1.661
7	-1	0	1	63.45	61.80	7.20	9.22	0.586	0.632	1.033	0.850
8	1	0	1	71.81	74.15	14.40	14.52	2.125	2.109	1.689	1.639
9	0	-1	-1	65.36	64.13	18.00	18.05	0.544	0.708	0.567	0.487
10	0	1	-1	78.85	80.76	25.60	27.70	2.788	2.654	1.720	1.570
11	0	-1	1	63.39	61.48	14.40	12.30	0.599	0.733	0.512	0.664
12	0	1	1	80.03	81.25	25.20	25.15	2.406	2.242	1.650	1.730
13	0	0	0	71.18	70.91	18.00	17.65	1.620	1.603	1.027	1.024
14	0	0	0	71.56	70.91	17.56	17.65	1.600	1.603	1.010	1.024
15	0	0	0	70.00	70.91	17.40	17.65	1.590	1.603	1.034	1.024

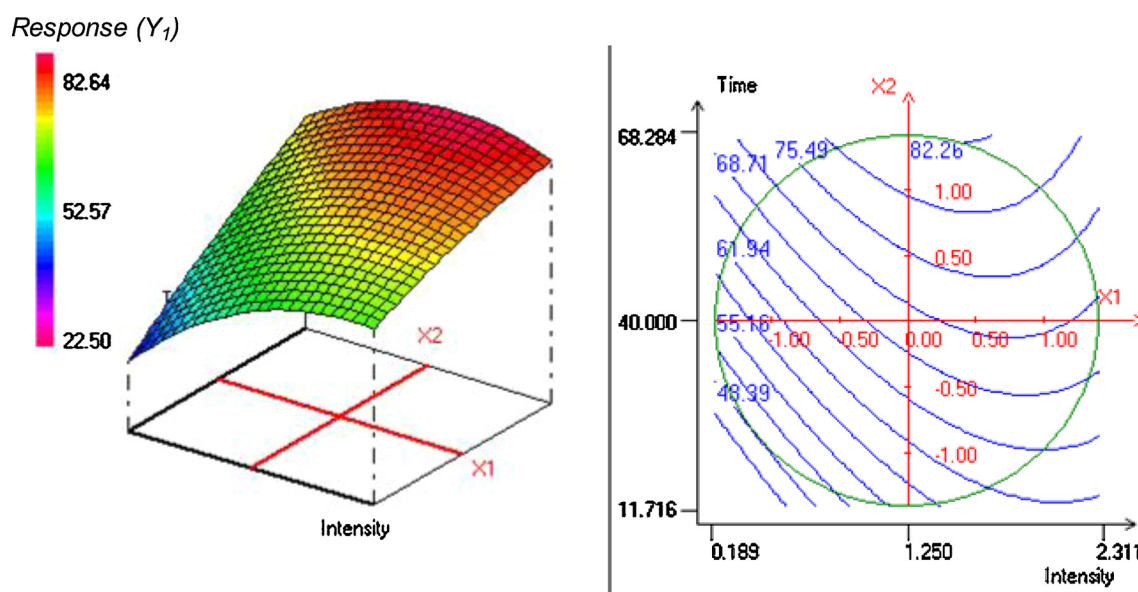


Fig. 4. 3D plot and 2D contours of nitrate removal as a function of current intensity and electrolysis time.

3. Results and discussion

3.1. Screening of factors according PBD

Preliminary results for the selection of factors that can be used to monitor nitrate removal efficiency are reported in Table 2 using the PBD model. A total of eight experiments were performed.

According to Table 2, a large variation of responses is observed. The removal rates vary from 19.58 % to 81.91 % with a high standard deviation of 14.7 showing a significant influence of at least one factor on the treatment process. The highest nitrate removal efficiency is 81.91 % using aluminum electrodes, current intensity of 2 A, pH4, Na₂SO₄ as the electrolyte for 60 min of treatment. The lowest efficacy is 19.58 % with iron electrodes, low current of 0.5 A, pH4, Na₂SO₄ as the electrolyte at a treatment time of 20 min. The experimental error and the coefficients of the polynomial model were calculated by means of NemrodW program software. So the first model polynomial is expressed as follows (Eq. (22)):

$$Y = 41.591 + 12.219X_1 + 9.759X_2 - 5.029X_3 + 9.281X_4 + 1.801X_5 \quad (22)$$

The coefficient $b_0 = 41.591$ represents the average value of the response of 8 assays. The coefficient of determination ($R^2 = 0.911$) is

very close to 1, which means that the recorded responses are well fitted to the polynomial model. The experimental error being equal to 4.191, implies that only X_5 (type of electrolyte) is not significant among the five factors examined by the PBD model. The significance of the factors is confirmed by the Pareto diagram presented in Fig. 3. According to the diagram, current intensity, treatment time, initial pH and electrode type contribute to 41.56 %, 26.51 %, 23.98 % and 7.04 %, respectively, with a cumulative percentage of 99.01 %. The electrolyte type (X_5) contributes for 0.91 %, so it does not influence considerably on the response in the investigated experimental region.

From Eq. (22), the positive sign of the coefficients ($b_1 = +12.219$ for X_1 and $b_2 = +9.759$ for X_2) indicates that high current intensity (2 A) and long treatment duration (60 min) are favorable for the removal of nitrate ions. In all the previous studies, current intensity and electrolysis time have crucial effect on the EC process because dosing of the coagulant metal into the aqueous medium as well as the release of hydrogen (H_2) at the cathode are very dependent on these factors [9,43]. Their effects in the present study are in agreement with those obtained by various authors [21,44,45]. Indeed, increasing the current intensity and the electrolysis time lead to product higher metal cations and hydroxide ions according to Faraday law [46]. Consequently, the quantity of aluminum or iron hydroxides ($Al(OH)_3$ and $Fe(OH)_3$)

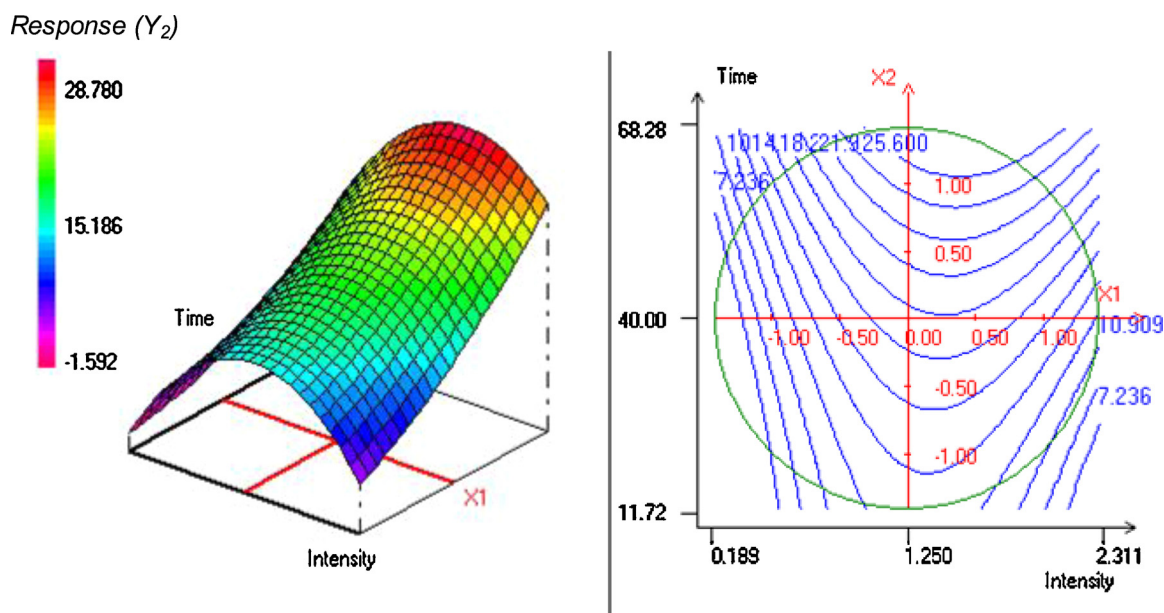


Fig. 5. 3D plot and 2D contours of ammonium generated as a function of current intensity and electrolysis time.

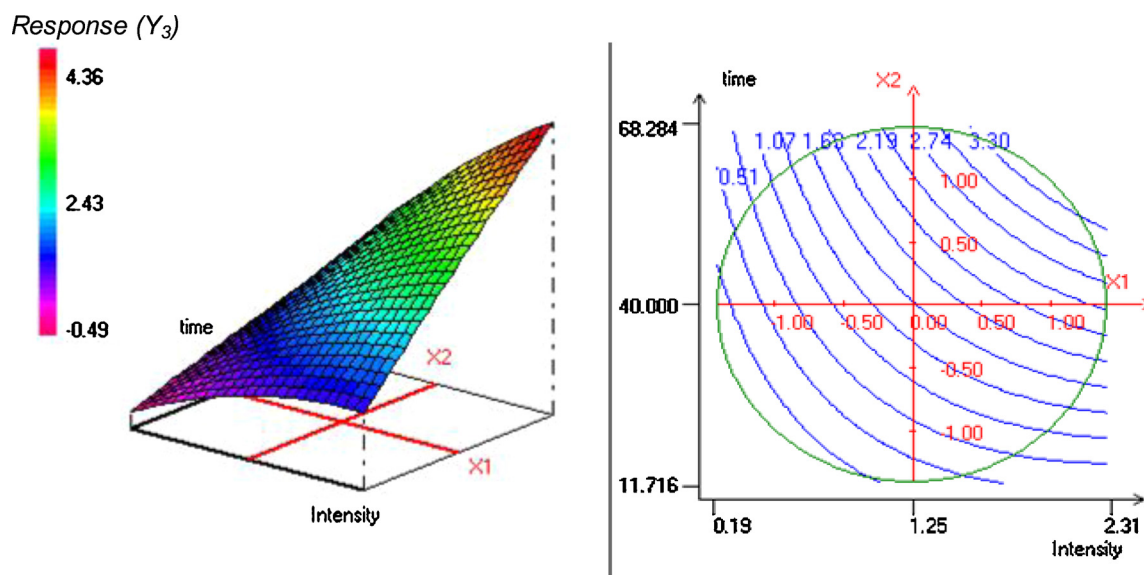


Fig. 6. 3D plot and 2D contours of mass of flocs as a function of current intensity and electrolysis time.

generated increases in the aqueous medium [44], which would remove the nitrate by adsorption or by trapping during their growth [19]. The electrolysis time also defines the contact time during the adsorption of nitrates on the surface of metal hydroxides, thus increasing the efficiency of the process. Finally, by increasing current intensity, more electrons would be transferred on the interface of cathode/aqueous medium which would reduce nitrates to ammonium/ammonia [47] and could increase the production rate of H_2 bubble at the cathodes which is beneficial to high nitrate removal by flotation [48].

The positive sign of b_4 (+9.281) suggests the efficiency of aluminum electrodes higher than those in iron. High removal efficiency by aluminum electrodes was also observed by some authors [4,25,26]. In fact, the material type of the anode determines the nature of the coagulating species introduced into the water. These do not have the same capacity for coagulation and adsorption. Govinda et al. [25] compared the nitrate content in the sludge produced after successively using iron and aluminum as anodes and graphite as cathode. Under the same operating conditions, 58 % and 87 % nitrate removal were obtained

respectively with the iron and aluminum anodes. In addition, adsorption of 31 mg.L^{-1} and 66 mg.L^{-1} of nitrate onto the flocs were observed with iron and aluminum, respectively. These results make it possible to conclude that the aluminum hydroxide flocs have large capacity for nitrate adsorption compared to iron. In addition, with aluminum electrodes, a chemical dissolution of the metal is complementary to the quantity of metal dissolved electrochemically exceeding the theoretical level estimated by Faraday's law, which improves the pollutants removal rate [26].

The availability and solubility of coagulating species as well as the sign of their charges depends on effluent pH, which makes this very important factor affecting the performance of the EC process [49]. The negative coefficient of pH ($b_3 = -5.029$) means that the treatment is favorable for effective removal of the nitrate at pH 4 compared to pH 10. The efficiency of nitrate removal decreases when the pH increases. This could be due to the fact that the electroreduction of nitrate to ammonium consumes protons (Eqs. (6) and (8)). Increasing the pH of the water decreases the amount of protons, which could reduce the

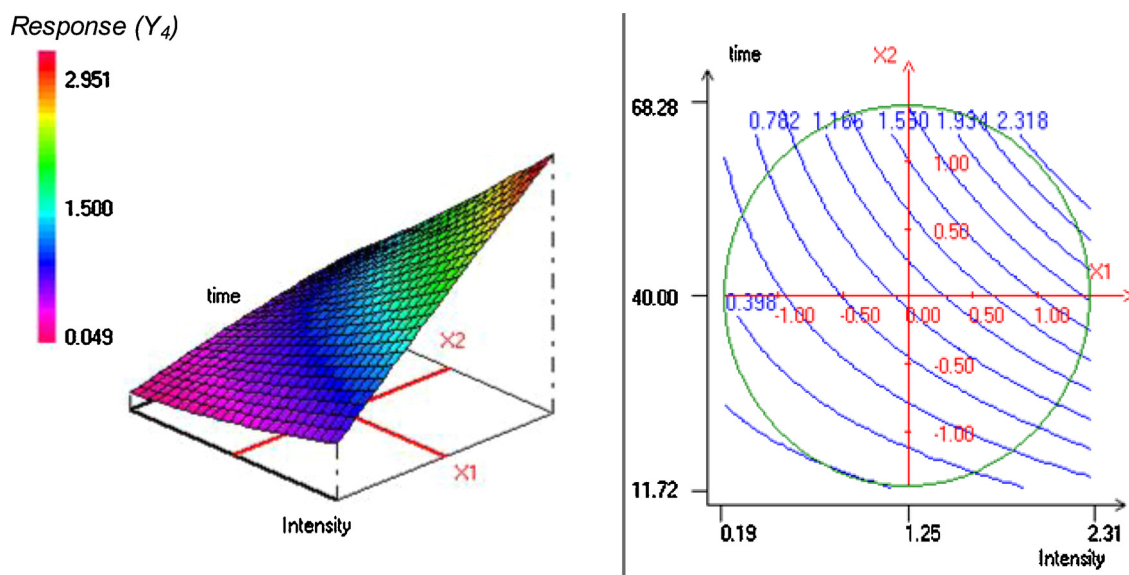


Fig. 7. 3D plot and 2D contours of operating cost as a function of current intensity and electrolysis time.

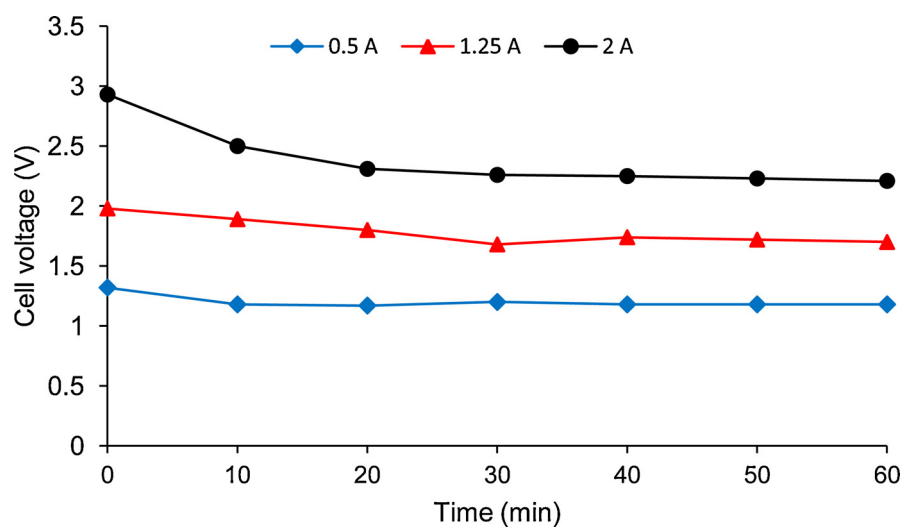


Fig. 8. Cell voltage versus electrolysis time for different current intensity from 0.5 to 2 A (pH7).

electrochemical reduction of nitrate. Also, in an acid medium the flocs would carry positive charges favorable to an adsorption of nitrates charged negatively. Under strongly alkaline conditions the majority species in the solution are in the form $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ respectively for aluminum and iron anodes [50,51]. These species have a low coagulant activity which could reduce the process efficiency. In addition, at basic pH, the few metal hydroxides ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$) present in the medium have a negative surface unfavorable to the adsorption of nitrates charged negatively [50]. In this study, adsorption of nitrates on hydroxide flocs may be the primary mechanism involved in denitrification.

The screening test was used to select the current intensity, electrolysis time and pH of the effluent from the statistical analyses to search for optimal conditions with BBD. Although the type of electrolyte is not influential, however the positive sign of b_5 (+1.801) made it possible to choose NaCl for further work. In this new design, the aluminum electrode and NaCl were considered to be non-variable factors.

3.2. Optimization of nitrate removal using BBD

3.2.1. Development of quadratic regression models and response surfaces

The combinations of the independent variables (current intensity (X_1), electrolysis time (X_2) and initial pH (X_3)) with the experimental and predicted responses are shown in Table 3. A total of 15 tests were performed in this experimental design. The regression equations, coefficients and predicted responses were generated by NemrodW software.

The different responses are nitrate removal (Y_1), ammonium generated (Y_2), mass of sludge (Y_3), operating cost (Y_4) and are represented by the second order models (Eqs. (23)–(26)):

$$Y_1 = 70.913 + 5.964X_1 + 9.1X_2 - 0.541X_3 - 4.177X_1^2 - 0.784X_2^2 + 1.778X_3^2 - 2.322X_1X_2 + 0.215X_1X_3 + 0.788X_2X_3 \quad (23)$$

$$Y_2 = 17.653 + 3.1X_1 + 5.625X_2 - 2.075X_3 - 5.777X_1^2 + 1.073X_2^2 + 2.073X_3^2 + 1.250X_1X_2 - 0.450X_1X_3 + 0.8X_2X_3 \quad (24)$$

$$Y_3 = 1.603 + 0.851X_1 + 0.864X_2 - 0.097X_3 - 0.145X_1^2 - 0.028X_2^2 + 0.009X_3^2 + 0.337X_1X_2 - 0.112X_1X_3 - 0.109X_2X_3 \quad (25)$$

Table 4
ANOVA results of quadratic models.

Responses	Sources	Squaresum	Degree of freedom	Means square	F-value	p-value
NO_3^- removal (Y_1)	Regression	1055.78	9	117.3	177.27	**
	Residual	53.88	5	10.77		
	Lack of fit	52.56	3	17.52	26.477	*
	Pure error	1.32	2	66.17		
	Total	1109.67	14			
NH_4^+ generated (Y_2)	Regression	527.508	9	58.612	607.16	**
	Residual	25.063	5	5.013		
	Lack of fit	24.870	3	8.290	85.877	*
	Pure error	0.193	2	0.097		
	Total	552.571	14			
Mass of floc (Y_3)	Regression	12.472	9	1.386	5939.1	***
	Residual	0.187	5	0.037		
	Lack of fit	0.186	3	0.062	266.25	**
	Pure error	0.001	2	0.0002		
	Total	12.659	14			
Operating cost (Y_4)	Regression	4.572	9	0.508	3334.694	***
	Residual	0.153	5	0.031		
	Lack of fit	0.153	3	0.051	335.04	**
	Pure error	0.001	2	0.0002		
	Total	4.725	14			

*** p-value < 0.001.

** p-value < 0.01.

* p-value < 0.05.

Table 5
Coefficients R^2 and adjusted R^2 of the models.

Coefficients	Nitrate removal	Ammonium generated	Mass of flocs	Operating cost
R^2	0.951	0.955	0.985	0.968
Adjusted R^2	0.864	0.873	0.959	0.909

$$Y_4 = 1.024 + 0.49X_1 + 0.536X_2 + 0.085X_3 + 0.029X_1^2 - 0.020X_2^2 + 0.108X_3^2 + 0.229X_1X_2 - 0.096X_1X_3 - 0.004X_2X_3 \quad (26)$$

From these equations, it can be seen that current intensity and electrolysis time strongly influence the four responses with positive effects. On the other hand, the effect of pH is low on responses except in the case of ammonium generated where the coefficient is relatively high with a negative sign ($b_3 = -2.075$). The initial pH of the medium has a negative effect on the formation of ammonium. Considering the interactions terms, it appears that the interaction between current intensity and time is the most important for each response. Eqs. (22)–(25) have been used to visualize the interaction between these latter parameters on responses in 3D plot and 2D contours (Figs. 4–7). The initial pH was fixed at the center of experimental region (pH 7).

According to Fig. 4, by increasing both current intensity and electrolysis time, the percent of nitrate removal has been increased in the EC process. The nitrate removal efficiency reached approximately 82 % for a high current intensity (2 A) and high reaction time (60 min). However, Fig. 5 shows that the nitrate removal is accompanied by ammonium generated which is in accordance with results of the authors [52]. As it shown in Fig. 5, ammonium generated has been increased with increasing electrolysis time and current intensity up to 1.25 A. Ammonium concentration reached 25.6 mg/L for a current of 1.25 A and long treatment time of 60 min, afterward, at intensity values higher than 1.25 A, the ammonium generated decreased. For a high current intensity and a short time, nitrate removal of approximately 61.94 % has been achieved (74.32 mg/L NO_3^- removed and 7.24 mg/L NH_4^+ generated corresponding to 16.77 mg/L $N - \text{NO}_3^-$ and 5.66 mg/L $N - \text{NH}_4^+$, respectively). For a low current intensity and a long treatment time, approximately 75 % of the nitrate ions are eliminated and approximately 25.6 mg/L of ammonium were formed. Otherwise, by increasing current intensity and time, the amount of flocs increases

(Fig. 6). This can be explained by the fact that this latter is proportional to current intensity and electrolysis time according to Faraday law. Comparing Figs. 4 and 6, nitrate removal augments with increasing of the amount of flocs ($\text{Al}(\text{OH})_3$), which is in accordance with the previous works of Berkani et al. [26]. According to Yehya et al. [20], these large amounts of flocs would participate in the adsorption of nitrate from the solution. The adsorption phenomenon and the reduction of ammonium to N_2 gaseous would explain why the quantity of nitrate removed is always less than that of ammonium generated. The electroreduction and adsorption mechanisms explain the removal of nitrates and the low content of ammoniacal nitrogen in aqueous medium. Although the increasing of current intensity and electrolysis time enhanced the nitrate removal, it has been found that increasing these parameters influenced negatively the process in terms of the operating cost. The relationship between the operation cost and the current intensity-electrolysis time interaction is illustrated in Fig. 7. It appears that by increasing the current intensity and the reaction time, the treatment cost increases. The evolution of the cell voltage as a function of time for different values of the current intensity is represented by (Fig. 8). This figure shows that current intensity increases with the cell voltage, which agrees with the observations in Fig. 7. Indeed, the increase in current intensity and voltage increases the cost of treatment (Eqs. (20) and (21)). This result has been reported by the authors [24,45]. It is also important to note that increasing the nitrate removal requires a high treatment cost. To achieve a nitrate reduction rate of approximately 82 %, a treatment cost of approximately 2.318 \$ US/m³ is recorded.

3.2.2. ANOVA and validation of quadratics models

The results of ANOVA are summarized in Table 4. The study of the models significance is made at a confidence level of 95 %. F-value and p-value are important parameters to show the significance and the adequacy of the models while the quality of the fit is expressed by the coefficient of determination R^2 [53,54].

According to Table 4, F-value of the models (177.27, 607.16, 5939.1 and 3334.694 for Y_1 , Y_2 , Y_3 and Y_4 , respectively) are greater than the critical value ($F_C = 4.77$) of the Fischer table with low probability values (p-value < 0.01 for Y_1 and Y_2 , p-value < 0.001 for Y_3 and Y_4). This means that the models are statistically significant and are fitted well with experimental results [1]. In addition, the low

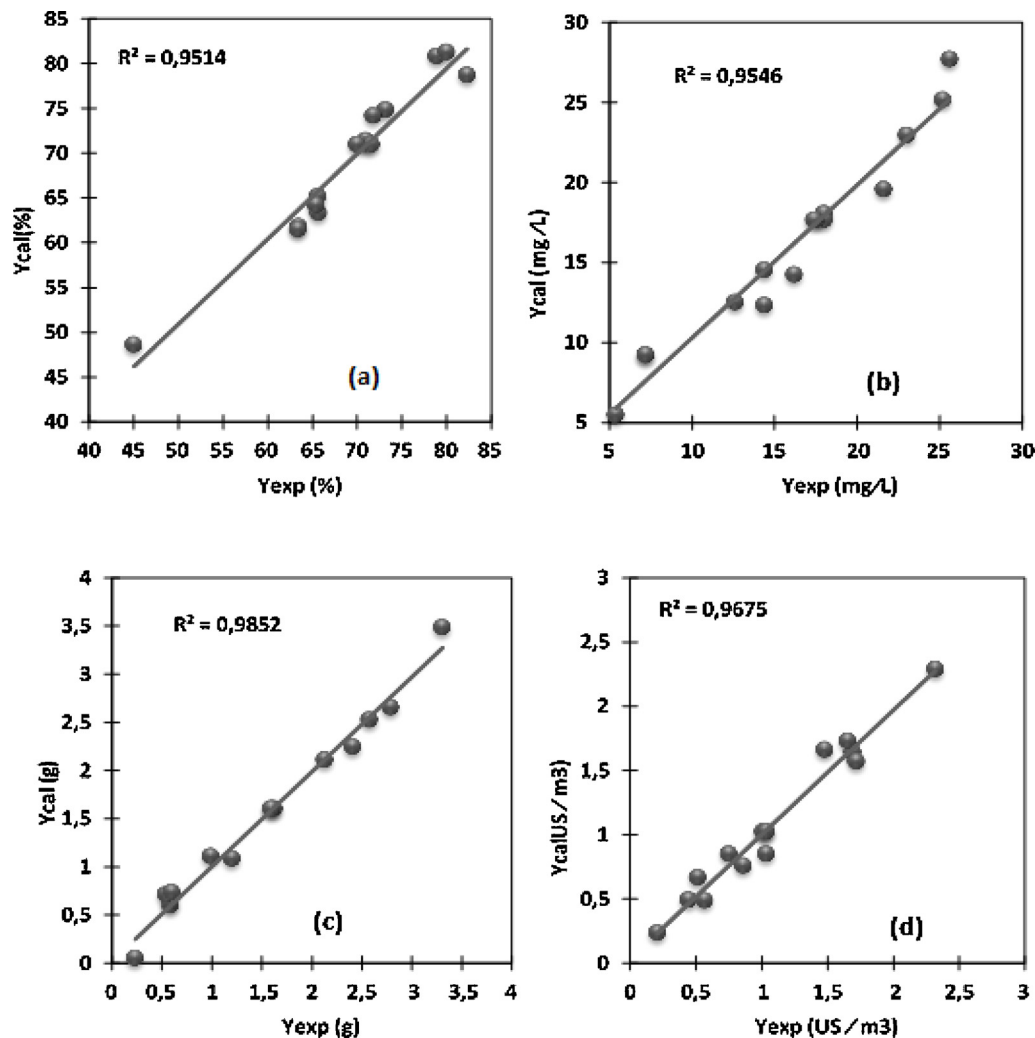


Fig. 9. Comparison of predicted and observed values of the responses: nitrate removal rate (a), ammonium generated (b), mass of the flocs (c) and operating cost (d).

Table 6
Optimal conditions proposed by NemrodW Software.

Optimal conditions			Responses predicted				Desirability
U_1 (A)	U_2 (min)	U_3	Nitrate removal (%)	Ammonium generated (mg/L)	Mass of flocs (g)	Operating cost (\$ US/m ³)	
1.80	33.0	8.73	70.58	13.78	1.68	1.197	1

probability of the lack of fit of the models (p -value < 0.05 for Y_1 , Y_2 and p -value < 0.01 for Y_3 and Y_4) indicates that the lack of fit of the models is significant. Furthermore, the four models have high coefficients of determination close to 1 ($R^2 = 0.951$ for Y_1 , $R^2 = 0.955$ for Y_2 , $R^2 = 0.968$ for Y_3 and $R^2 = 0.985$ for Y_4) (see Table 5). The high values of the R^2 imply that the models explain a high percentage of the responses variation, only 4.9 %, 4.5 %, 3.2 % and 1.5 % of the total variation cannot be explained by the empirical models of nitrate removal, ammonium generated, mass of sludge and operating cost, respectively. Prediction of responses coincides well with experimental data. These results are confirmed by Fig. 9 representing the values predicted by the different models according to the experimental values. The different points are almost aligned on the first bisector, which translates a good conformity between the experimental and theoretical data [55].

3.2.3. Process optimization and confirmation of optimal condition

In order to rigorously determine the optimal conditions for nitrate

removal in terms of cost-effectiveness, ammonium generated and operating cost has been taken account. With this multi-response optimization, it is important to introduce the concept of desirability to allow the processing software to make compromises. Each response is associated with an individual desirability (d_i) which is between 0 and 1 corresponding to complete refusal and maximum satisfaction, respectively [40]. The individual desirabilities are then aggregated into a single response called overall desirability (D) [56]. Overall desirability takes into account both the requirements on all the responses and is obtained from the geometric mean of the individual desirability (Eq. (26)):

$$D = \left[\prod_{i=1}^n d_i^{w_i} \right]^{1/\sum w_i} \quad (26)$$

Where n represents the number of responses and w_i , the weighting factors of the response Y_i . This latter enables to modulate the importance given to each response Y_i .

In the context of this study, the optimization of the process consists

Table 7
Comparative study of EC nitrate removal and ammonium generated of some authors with present study.

Types of wastewater	Electrodes	Optimal conditions	NO_3^- removal (%)	NH_4^+ generated (mg.L^{-1})	Ref.
Synthetic wastewater	Al/Al	I = 2.5 A C_i = 200 mg/L pH_i = 9 t = 90 min	88.89	44.8	[21]
Synthetic wastewater	Al/Al	I = 4.5 A C_i = 200 mg/L pH_i = 7 t = 120 min	75.39	6.4	[20]
Synthetic wastewater	Al/Fe	j = 25 mA/cm^2 C_i = 443 mg/L pH_i = 7 t = 180 min	92	25.6	[25]
Synthetic wastewater	Fe/Fe	j = 25 mA/cm^2 C_i = 443 mg/L pH_i = 7 t = 180 min	80	19.2	[25]
RO wastewater	Al/Al	j = 10 mA/cm^2 C_i = 200 mg/L pH_i = 7 t = 240 min	66.59	5.0	[26]
Synthetic wastewater	Al/Al	j = 21 mA/cm^2 C_i = 111 mg/L pH_i = n. d. t = 45 min	77.66	12.0	[52]
Synthetic wastewater	Al/Al	j = 1.64 mA/cm^2 C_i = 120 mg/L pH_i = 8.73 t = 33 min	73.8	12.02	Present study

Ref. : references, C_i : initial concentration, pH_i : initial pH, t : time, j : current density, RO: reverse osmosis, n.d.: no detected.

in determining the values of the current intensity, initial pH and time treatment making it possible to maximize the nitrate removal efficiency while minimizing the ammonium generated and the operation cost with the same importance attributed to each response (weighting factor 1). A high desirability of 1 was obtained and chosen. The optimal conditions predicted by the models are shown in Table 6.

To confirm the adequacy and validity of the model, three replicated experiments have been performed under optimal operating conditions. The nitrate removal obtained was 73.8 ± 1.05 % (88.56 mg/L of nitrate removed), ammonium generated 12.02 ± 2.2 mg/L (9.39 mg N-NH $_4^+$ / L), mass of flocs 1.8 ± 0.33 g and operating cost 1.3 ± 0.2 \$ US/m 3 . The values from the experimental verifications are very close to those obtained by the models. This proves the good correlation existing between the predicted and experimental data, thus confirming the eligibility of the models in their capacity to predict the experimental responses.

After verification of optimal conditions suggested by NemrodW software, nitrate removal efficiency (73.8 %) results in a nitrate final concentration of 31.44 mg/L, which is lower than the limit recommended by the WHO (50 mg/L). The efficiency of the process at pH values around 8, has also been reported by other authors [33,42,45]. These results could be explained by the neutralization of the hydroxide ions formed at the cathode by the Lewis acidity of the aluminum, thus inducing a buffering effect maintaining the final pH between 7 and 8 [45]. This pH range is favorable to the formation of Al(OH) $_3$, beneficial to the adsorption of ammonium.

During nitrate removal by EC, the assessment of ammonium generated had already been reported by different authors. However, modelling of the ammonium generated through RSM had never been

studied. Therefore, it could be interesting to compare the results of the present study with those found in the literature working in batch reactors and using the traditional method (OFAT). These results on nitrate removal from synthetic effluents or real effluents were given in Table 7. Nitrate removal rate from wastewater solutions varied from 66.59 % to 92 % while the ammonium generated ranged from 5 mg/L to 44.8 mg/L. In this table, studies of others authors have reported the positive influence of treatment time on nitrate removal efficiency and ammonium formation. These results are consistent with the present study. However, the latter parameter and current intensity can be minimized (j = 1.64 mA/cm^2 and t = 33 min) while having reasonable nitrate reduction rates and minimum content of ammonium at pH around the neutrality (pH = 8.73), which has reduced the operating cost. In this study, the current density is low compared to others studies in the Table 7 justifying the low nitrate removal rate recorded but limit recommended by WHO is reached.

4. Conclusion

In conclusion, the EC process, using iron and aluminum electrodes, made it possible to reduce the nitrate content to a value lower than that recommended by the WHO. The traditional method has been replaced by experimental designs, which has enabled to reduce the number of experiments. The results obtained in this study agree with those of the literature. PBD, first applied, permits to identify the influencing factors as well as to quantify their effects on nitrate removal rate. It appears that intensity current, electrolysis time, pH, and type of electrodes are influent parameters on nitrate percentage removal with the contributions of 41.56 %, 26.51 %, 23.97 % and 7.04 %, respectively. This

design revealed that high current intensity, high electrolysis time, low initial pH as well as the use of aluminum electrodes are favorable to high nitrate removal rates. Subsequently, BBD was used to model nitrate removal, ammonium generation, sludge production, and operating cost. The conditions to optimize the elimination of nitrates as well as to minimize the appearance of ammonium and the operating costs were also obtained for this purpose. Under these experimental conditions, 73.8 % of nitrates were eliminated against 12.02 mg/L of ammonium generated, and 1.8 g of sludge produced. This performance is equivalent to a treatment cost of 1.3 \$ US/m³. These values are close to those predicted allowing to conclude that RSM base on BBD is a powerful statistical technique to predict and optimize nitrate removal by EC. It is possible to conclude that modeling and multi-response optimization can lead us to such satisfactory results. The perspective of this study is to test the predictive capacity of quadratic models on real effluents. Also, it would be interesting in future work to introduce the influence of the concentration of sodium chloride on ammonium production.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

CRediT authorship contribution statement

Judicaël Ano: Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. **Bi Gouessé Henri Briton:** Visualization, Validation. **Konan Edmond Kouassi:** Visualization, Methodology. **Kopoin Adouby:** Investigation, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

The authors would like to thank anonymous reviewers who provided helpful comments.

References

- E. Karamati-Niaragh, M.R. Alavi Moghaddam, M.M. Emamjomeh, E. Nazlabadi, Evaluation of direct and alternating current on nitrate removal using a continuous electrocoagulation process: economical and environmental approaches through RSM, *J. Environ. Manage.* 230 (2019) 245–254, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.091>.
- M.M. Emamjomeh, H.A. Jamali, M. Moradnia, Optimization of nitrate removal efficiency and energy consumption using a batch monopolar electrocoagulation: prediction by RSM method, *J. Environ. Eng.* 143 (2017), [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001210](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001210).
- R. Kamaraj, A. Pandiarajan, S. Jayakiruba, Mu. Naushad, S. Vasudevan, Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling for removal of nitrate from liquids by facile one-pot electrosynthesized nano zinc hydroxide, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 204–211, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.032>.
- M. Majlesi, S.M. Mohseny, M. Sardar, S. Golmohammadi, A. Sheikhmohammadi, Improvement of aqueous nitrate removal by using continuous electrocoagulation/ electroflotation unit with vertical monopolar electrodes, *Sustain. Environ. Res.* 26 (2016) 287–290, <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.09.002>.
- A. Alzeyadi, N. Al-Ansari, J. Laue, A. Alattabi, Study of biomass bottom ash efficiency as phosphate sorbent material, *Civ. Eng. J.* 11 (2019) 2392–2401, <https://doi.org/10.28991/cej-2019-03091419>.
- C.P. Huang, H.W. Wang, P.C. Chiu, Nitrate reduction by metallic iron, *Water Res.* 32 (1998) 2257–2264, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00464-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00464-8).
- World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed., World Health Organization, Geneva, 2011.
- J.Y. Park, Y.J. Yoo, Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82 (2009) 415–429, <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1799-1>.
- D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri, A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 24–41, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.
- P. Drogui, M. Asselin, S.K. Brar, H. Benmoussa, J.F. Blais, Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 301–310, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.013>.
- J.N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja, Electrocoagulation process in water treatment: a review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination* 404 (2017) 1–21, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.
- J. Lu, Z. Wang, X. Ma, Q. Tang, Y. Li, Modeling of the electrocoagulation process: a study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products, *Chem. Eng. Sci.* 165 (2017) 165–176, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.001>.
- P.I. Omwene, M. Koby, Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: a comparative study, *Process Saf. Environ. Prot.* 116 (2018) 34–51, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.005>.
- M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) — science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29–41, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5).
- M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1663–1679, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>.
- D. Xu, Y. Li, L. Yin, Y. Ji, J. Niu, Y. Yu, Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater, *Front. Environ. Sci. Eng.* 12 (2018) 9, <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1033-z>.
- M. Malakootian, N. Yousefi, A. Fatehizadeh, Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8 (2011) 107–114, <https://doi.org/10.1007/BF03326200>.
- J. Lakshmi, G. Sozhan, S. Vasudevan, Recovery of hydrogen and removal of nitrate from water by electrocoagulation process, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 2184–2192, <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1028-4>.
- M. Amarine, B. Lekhlif, M. Sinan, A. El Rharras, J. Echaabi, Treatment of nitrate-rich groundwater using electrocoagulation with aluminum anodes, *Groundw. Sustain. Dev.* 11 (2020) 100371, <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100371>.
- T. Yehya, M. Chafi, W. Balla, Ch. Vial, A. Essadki, B. Gourich, Experimental analysis and modeling of denitrification using electrocoagulation process, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 644–654, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.022>.
- M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, *J. Environ. Manage.* 91 (2009) 516–522, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.09.020>.
- E. Lacasa, P. Cañizares, C. Sáez, F.J. Fernández, M.A. Rodrigo, Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1012–1017, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.053>.
- M. Kalaruban, P. Loganathan, J. Kandasamy, R. Naidu, S. Vigneswaran, Enhanced removal of nitrate in an integrated electrochemical-adsorption system, *Sep. Purif. Technol.* 189 (2017) 260–266, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.010>.
- A.S. Koparal, Ü.B. Ögütveren, Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 83–94, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00301-6).
- K. Govindan, M. Noel, R. Mohan, Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches, *J. Water Process Eng.* 6 (2015) 58–63, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.02.008>.
- I. Berkani, M. Belkacem, M. Trari, F. Lapique, K. Bensadok, Assessment of electrocoagulation based on nitrate removal, for treating and recycling the Saharan groundwater desalination reverse osmosis concentrate for a sustainable management of Albién resource, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102951, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102951>.
- R. Mores, H. Treichel, C.A. Zakrzewski, A. Kunz, J. Steffens, R.M. Dallago, Removal of phosphorus and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow, *Sep. Purif. Technol.* 171 (2016) 112–117, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.016>.
- A.S. Assémian, K.E. Kouassi, A.E. Zogbé, K. Adouby, P. Drogui, In-situ generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: optimization through response surface methodology, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5587–5594, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.050>.
- A.S. Assémian, K.E. Kouassi, P. Drogui, K. Adouby, D. Boa, Removal of a persistent dye in aqueous solutions by electrocoagulation process: modeling and optimization through response surface methodology, *Water Air Soil Pollut.* 229 (2018) 184, <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3813-2>.
- E. Assidjo, B. Yao, E. Akou, G. Ado, Optimisation of the treatment conditions of cocoa butter in order to reduce non-quality, *J. Chemom.* 19 (2005) 543–548, <https://doi.org/10.1002/cem.953>.
- Y.J. Adjoumani, P.J.M.R. Dablé, K.E. Kouassi, S. Gueu, A.S. Assémian, K.B. Yao, Modeling and optimization of two clays acidic activation for phosphate ions removal in aqueous solution by response surface methodology, *J. Water Res. Prot.* 11 (2019) 200, <https://doi.org/10.4236/jwarp.2019.112012>.
- S. Acharya, S.K. Sharma, G. Chauhan, D. Shree, Statistical optimization of electrocoagulation process for removal of nitrates using response surface methodology, *Indian Chem. Eng.* 60 (2018) 269–284, <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1365630>.
- M. Moradi, S.N. Ashrafzadeh, Nitrate removal from tapwater by means of electrocoagulation-flotation process, *Sep. Sci. Technol.* (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1602143>.
- AFNOR, *Essais des eaux, Dosage des nitrates, Qualité de l'eau*, Paris, 1989, pp. 457–463.
- AFNOR, *Essais des eaux, Dosage de l'azote ammoniacal, Qualité de l'eau*, Paris, 1975, pp. 332–337.
- R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response Surface*

- Methodology: Process and Product Optimization Using Design Experiments, 3rd ed., John Wiley and Sons, New Jersey, 2009.
- [37] S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, V.S. de Carvalho, E.G.P. da Silva, A.F.S. Queiroz, C.S.A. Felix, D.L.F. da Silva, G.B. Dourado, R.V. Oliveira, Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview, *Microchem. J.* 140 (2018) 176–182, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.
- [38] K.E. Kouassi, A.A. Abolle, K.B. Yao, D. Boa, K. Adouby, P. Drogui, R.D. Tyagi, Optimization of rubber seed oil transesterification to biodiesel using experimental designs and artificial neural networks, *Green Sustain. Chem.* 8 (2017) 39–61, <https://doi.org/10.4236/gsc.2018.81004>.
- [39] M. Feinberg, *Optimisation de la réponse, La Valorisation Des Méthodes d'analyse, Une approche chimométrique de l'assurance qualité au laboratoire*, Masson, Paris, 1996, pp. 255–271.
- [40] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expérience*, 3è ed., Dunod, France, 2006.
- [41] B.G.H. Briton, L. Duclaux, Y. Richardson, K.B. Yao, L. Reinert, Y. Soneda, Optimization of total organic carbon removal of a real dyeing wastewater by heterogeneous Fenton using response surface methodology, *Desal. Water Treat.* 136 (2018) 186–198, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22845>.
- [42] E. Karamati Niaragh, M.R. Alavi Moghaddam, M.M. Emamjomeh, Techno-economic evaluation of nitrate removal using continuous flow electro-coagulation process: optimization by Taguchi model, *J. Water Supply* 17 (2017) 1703–1711, <https://doi.org/10.2166/ws.2017.073>.
- [43] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, O. Tünay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (2012) 2–45, <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390>.
- [44] A.H. El-Shazly, A.A. Al-Zahrani, S.S. Al-Shahrani, Improvement of NO₃-removal from wastewater by using batch electrocoagulation unit with vertical monopolar aluminum electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4141–4149.
- [45] K.S. Hashim, A. Shaw, R. Al Khaddar, M.O. Pedrola, D. Phipps, Energy efficient electrocoagulation using a new flow column reactor to remove nitrate from drinking water - Experimental, statistical, and economic approach, *J. Environ. Manage.* 196 (2017) 224–233, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.017>.
- [46] A. Rezaee, H. Hossini, H. Masoumbeigi, R.D.C. Soltani, Simultaneous removal of hexavalent chromium and nitrate from wastewater using electrocoagulation method, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2 (2011) 294–298, <https://doi.org/10.7763/ijesd.2011.v2.140>.
- [47] M. Guo, L. Feng, Y. Liu, L. Zhang, Electrochemical simultaneous denitrification and removal of phosphorus from the effluent of a municipal wastewater treatment plant using cheap metal electrodes, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 1095–1105, <https://doi.org/10.1039/D0EW00049C>.
- [48] A.K. Sharma, A.K. Chopra, Removal of nitrate and sulphate from biologically treated municipal wastewater by electrocoagulation, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 1239–1246, <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0320-0>.
- [49] J. Ano, A.S. Assémian, Y.A. Yobouet, K. Adouby, D. Patrick, Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: a comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* 129 (2019) 184–195, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.003>.
- [50] M.H. Abdel-Aziz, E.-S.Z. El-Ashtoukhy, M.Sh. Zoromba, M. Bassyouni, G.H. Sedahmed, Removal of nitrates from water by electrocoagulation using a cell with horizontally oriented Al serpentine tube anode, *J. Ind. Eng. Chem.* 82 (2020) 105–112, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.10.001>.
- [51] S. Garcia-Segura, M.M.S.G. Eiband, J.V. de Melo, C.A. Martínez-Huitle, Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 267–299, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.
- [52] A. Ziouvelou, A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas, A hybrid system for groundwater denitrification using electrocoagulation and adsorption, *J. Environ. Manage.* 249 (2019) 109355, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109355>.
- [53] A. Hassani, M. Kiranşan, R.D.C. Soltani, A. Khataee, S. Karaca, Optimization of the adsorption of a textile dye onto nanoclay using a central composite design, *Turk. J. Chem.* 39 (2015) 734–749, <https://doi.org/10.3906/kim-1412-64>.
- [54] A. Khataee, L. Alidokht, A. Hassani, S. Karaca, Response surface analysis of removal of a textile dye by a Turkish coal powder, *Adv. Environ. Res.* 2 (2013) 291–308, <https://doi.org/10.12989/aer.2013.2.4.291>.
- [55] B. Tak, B. Tak, Y. Kim, Y. Park, Y. Yoon, G. Min, Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: application of Box–Behnken Design (BBD), *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 307–315, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.008>.
- [56] M.A. Bezerra, S.L.C. Ferreira, C.G. Novaes, A.M.P. dos Santos, G.S. Valasques, U.M.F. da Mata Cerqueira, J.P. dos Santos Alves, Simultaneous optimization of multiple responses and its application in analytical chemistry – a review, *Talanta* 194 (2019) 941–959, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.088>.