

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

Union - Discipline - Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Institut National Polytechnique
Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Yamoussoukro



Ecole Doctorale Polytechnique
N° 061 / 2020

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

Mention : Chimie

Spécialité : Génie des procédés environnementaux

Thème :

**Modélisation de l'élimination du Bleu de Méthylène par les procédés
d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés et
d'électrocoagulation**

Soutenue publiquement le 15 Juillet 2020 par

ASSEMIAN Alain Stéphane

JURY

M. YAO Kouassi Benjamin	Professeur Titulaire, INP-HB (Yamoussoukro)	Président
M. TROKOUREY Albert	Professeur Titulaire, UFHB (Cocody)	Rapporteur
M. YAPO Ossey Bernard	Professeur Titulaire, UNA (Abidjan)	Rapporteur
M. YAO Koffi Marcellin	Maître de Recherche, CRO (Abidjan)	Examineur
M. DROGUI Patrick	Professeur Titulaire, INRS-ETE (Canada)	Examineur
M. ADOUBY Kopoin	Professeur Titulaire, INP-HB (Yamoussoukro)	Directeur
M. BOA David	Professeur Titulaire, UNA (Abidjan)	Co-Directeur

DEDICACE

Je dédie cette thèse

A ma mère Feue ANGATE Ekoua Manzan Simone qui a fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui. Elle me disait toujours « *Le nécessaire avant l'agréable !!* ».

A mon grand frère aîné Feu BENSON Barnabé Stanislas.

A mon père ASSEMIAN Ebo Edouard qui n'a jamais cessé de croire en moi et m'a toujours soutenu.

A tous mes frères et sœurs, Jean-Mesmin, Memphis, Léon, Martial, Wilfried, Edwige, Eloïse. Merci pour vos conseils, votre assistance et vos encouragements durant toutes ces années.

A mes Tantes Sam Ebla, Antoinette, Barbe et Blonvia, ainsi qu'à M. et Mme Bamba.

A mes amis depuis toujours Fulgence, Eric, Habib, Ismaël.

A Déborah pour son soutien, sa patience et sa présence...

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), dirigé par le Professeur YAO Kouassi Benjamin et, par ailleurs, Directeur de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de cette institution. Merci de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire.

Au Professeur ADOUBY Kopoin, Directeur de cette thèse et responsable de l'équipe Génie des Procédés et Environnement (GPE), j'adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté de m'encadrer dans ce projet. Votre présence régulière au laboratoire a été pour moi un véritable catalyseur au cours de mes travaux de recherche. Votre investissement personnel dans le suivi quotidien, votre rigueur et votre amour du travail ne sont plus à démontrer.

Je remercie également le Professeur BOA David de l'Université Nangui-Abrogoua (UNA) de l'UFR Sciences Fondamentales Appliquées (SFA), pour avoir accepté de co-diriger ce travail. Merci pour vos encouragements, votre grande disponibilité et votre aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan humain. Votre rigueur scientifique, vos compétences et qualités humaines, ont permis l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur YAO Kouassi Benjamin, Professeur titulaire, à l'INP-HB, pour l'honneur qui m'est fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur TROKOUREY Albert, Professeur Titulaire à l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) et Monsieur YAPO Ossey Bernard, Professeur Titulaire à l'Université Nangui-Abrogoua (UNA), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci pour leurs critiques de forme et de fond qui ont permis d'améliorer de façon substantielle la qualité scientifique de ce manuscrit.

Je remercie particulièrement Monsieur YAO Koffi Marcelin, Maître de Recherche, au Centre de Recherche Océanographique (CRO), 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 Patrick, Professeur Titulaire à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS) du Canada. Ses différents séjours à l'INP-HB ont été pour moi l'occasion de toucher du doigt sa passion pour l'électrochimie lors de nos échanges enrichissants et constructifs. Le travail inlassable qu'il abat avec son équipe pour mettre les innovations technologiques développées au sein de son laboratoire au service de la population constitue modèle pour moi.

Ma gratitude va également à l'endroit du Professeur ADIMA Augustin, Directeur du Département Génie Chimique Agro-Alimentaire (GCAA) ;

Prof. Dablé ; Prof. Doudjo ; Dr. Kouassi E.; Dr. Gueu ; Dr. Fanou ; Dr. Briton ; Dr. Yobouet ; Dr. Abro ; Dr. Adjoumani ; Dr. Kouassi ; Dr. Mahunon ; Dr. Séka Clovis ; Dr. Konan Sylvie ; Gisèle Stanger ; Allé Paul-Henri ; Adjoumani Joseph ; Yapo Sylvestre ; Ano Judicaël ; N'Da Philipe ; Assiélou Aubin ; Pierre Ntakiyiruta. M. et Mme Bamba (mes tuteurs) ; et à tous ceux qui n'ont pu être cités.

Merci à vous pour ces moments de joie, de difficultés que nous avons partagées au laboratoire comme en dehors tout au long de ces années de thèse.

RESUME

Les industries textiles génèrent d'importantes quantités d'eaux usées chargées en colorants. Le rejet de ces eaux sans un traitement adéquat expose à des risques environnementaux et sanitaires. Face à cette problématique, le recours au procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC) constitue une solution prometteuse. L'objectif de ce travail se situe à deux niveaux. Il s'est agi premièrement de préparer des hydroxydes métalliques avec des électrodes en fer (ApEC-Fe) et de tester leur capacité à adsorber le Bleu de Méthylène (BM). Deuxièmement, il s'est agi d'éliminer le BM par EC. La caractérisation physico-chimique des ApEC-Fe a montré que ces adsorbants sont mésoporeux avec une faible surface spécifique ($67,36 \text{ m}^2/\text{g}$) et un pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) égale à 6,25. L'analyse DRX a révélé la présence d'oxyhydroxydes dont la magnétite (78,5 %), la feroxyhite (12 %), la lépidocrocite (5,2 %) et la goethite (4,4 %). L'application de la méthodologie des plans d'expérience (MPE) a permis de modéliser et d'optimiser l'élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe. Les résultats obtenus ont montré que les facteurs principaux étudiés (masse ApEC-Fe, temps de contact, vitesse d'agitation et concentration en BM) sont significatifs. D'après l'équation du modèle, les conditions optimales permettant d'éliminer 75 % de BM sont: 1,27g d'ApEc-Fe; 4,66 Heures, 436,16 tours/min et 15,95 mg/L de BM. Le taux de décoloration du BM obtenu expérimentalement (70,58 %) s'est avéré proche de la valeur prédite par le modèle (75 %). Afin d'améliorer l'efficacité du traitement, le procédé EC a été utilisé dans la suite. Ainsi, l'application d'un plan factoriel complet (PFC) a montré que tous les facteurs principaux à savoir la concentration initiale en BM (X_1), l'intensité de courant (X_2) et le temps d'électrolyse (X_3) sont significatifs excepté le type d'électrode (X_4). L'optimisation multi-objective a permis de déterminer les conditions optimales qui maximisent le taux de décoloration et minimisent à la fois l'énergie consommée. Les réponses expérimentales obtenues (88,59 %; $3,59 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) dans les conditions optimales (11,2 mg/L; 1,44 A ; 33,93 min ; Electrode de fer) se sont avérées proches des valeurs prédites. Une étude comparative a montré que le traitement par EC présente le meilleur rapport coût-efficacité avec un coût opératoire estimé à $186,29 \text{ FCFA}/\text{m}^3$. Enfin, l'application des conditions optimales sur des eaux usées d'industrie textiles (EUIT) contaminées en BM a montré une diminution du taux de décoloration du BM passant de 88,59 à 68,93 %.

Mots clés : Eaux usées textiles; électrocoagulation; adsorption; hydroxydes métalliques; plans d'expérience.

ABSTRACT

Textile industries generate large quantities of wastewater loaded with dyes. Discharging these waters without adequate treatment exposes them to environmental and health risks. Faced with this problem, the use of electrochemical electrocoagulation (EC) is a promising solution. The goal of this work is at two levels. The first step was to prepare metal hydroxides with iron electrodes (ApEC-Fe) and test their ability to remove Methylene Blue (MB). Secondly, it was to remove MB by EC process. The physico-chemical characterization of ApEC-Fe showed that these adsorbents are mesoporous with a low specific surface area ($67.36 \text{ m}^2/\text{g}$) and a pH of zero point of charge (pH_{pzc}) equal to 6.25. XRD analysis revealed the presence of oxyhydroxides including magnetite (78.5 %), ferrihydrite (12 %), lepidocrocite (5.2 %) and goethite (4.4 %). The application of design of experimental methodology (DoE) has made it possible to model and optimize the adsorption removal of MB on ApEC-Fe. The results obtained showed that the main factors studied (ApEC-Fe mass, contact time, stirring speed and MB concentration) are significant. According to the equation of the model, the optimal conditions for 75 % of MB removal are: 1.27 g of ApEC-Fe; 4.66 Hours, 436.16 rpm and 15.95 mg/L MB. The degree of discoloration of the MB obtained experimentally (70.58 %) was close to the value predicted by the model (75 %). In order to improve the efficiency of the treatment, EC process was used in the following. Thus, the application of a complete factorial design (PFC) has shown that all the main factors namely initial concentration of MB (X_1), current intensity (X_2) and electrolysis time (X_3) are significant except electrode type (X_4). Multi-objective optimization has made it possible to determine the optimal conditions that maximize the fading rate and minimize both the energy consumed. The experimental responses obtained (88.59 %; $3.59 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) under the optimum conditions (11.2 mg/L, 1.44 A, 33.93 min; iron electrodes) revealed close to the predicted values. A comparative study has shown that EC treatment is the most cost-effective with an estimated operating cost of 186.29 FCFA/ m^3 . Finally, the application of optimal conditions on textile wastewater (TW) contaminated with MB showed a decrease in the rate of discoloration of MB from 88.59 to 68.93 %.

Key words: Textile wastewater; electrocoagulation; adsorption; metal hydroxides; design of experience.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, rencontrés dans les colorants (Joshi et al., 2004).....	6
Tableau 2: Taux de fixation sur les fibres textiles pour différentes classes de colorants (Joshi et al., 2004).....	12
Tableau 3: Normes de rejet des effluents d'industries textiles dans plusieurs pays (Khandegar et Saroha, 2013).....	14
Tableau 4: Valeurs théoriques de l'intensité et de la tension suivant les modes de connexion	28
Tableau 5: Quelques conditions optimales et résultats d'élimination des colorants par procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC)	41
Tableau 6: Conditions de synthèse, caractérisation physico-chimique et performances des adsorbants préparés par électrocoagulation.....	46
Tableau 7: Principe et composition du Plan Central Composite Source (Feinberg, 1996) ..	56
Tableau 8: Liste et caractéristiques des réactifs chimiques utilisés.....	65
Tableau 9: Domaine expérimental et niveau des variables indépendantes pour le plan Box-Benhken (PBB)	74
Tableau 10: Matrice d'expérience du plan du plan factoriel complet ($2^{k=4}$) Box-Benhken (PBB)	75
Tableau 11: Partie composite de la matrice d'expérience du plan Box-Benhken (PBB)	76
Tableau 12: Domaine expérimental et niveau des variables indépendantes pour le plan factoriel complet (PFC)	78
Tableau 13: Matrice d'expérience du plan factoriel complet ($2^{k=4}$).....	79
Tableau 14: Matrice d'expérience du plan centrale composite	80
Tableau 15: Composition élémentaire des adsorbants ApEC-Fe déterminée par microanalyse EDS	92
Tableau 16: Bandes infrarouges caractéristiques des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)	93
Tableau 17: Récapitulatif des valeurs des angles et des distances inter-réticulaires relatifs aux pics du diffractogramme des ApEC-Fe.....	94
Tableau 18: Phases d'oxyhydroxydes de fer et leurs teneurs respectives identifiées par DRX dans les ApEC-Fe.....	95
Tableau 19: Propriétés texturales des ApEC-Fe obtenues par adsorption-désorption de l'azote (N_2) à 77 K	97
Tableau 20: Plan factoriel complet pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)	103
Tableau 21: Statistique de la réponse liée au plan factoriel complet pour l'élimination du BM par les ApEC-Fe	104
Tableau 22: Estimation et statistiques des coefficients du modèle pour la décoloration du BM par les ApEC-Fe	104

Tableau 23: Plan Box-Benkhen (PBB) pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)	110
Tableau 24: Analyse de la variance du plan Box-Benkhen (PBB).....	111
Tableau 25: Statistique des réponses du plan Box-Benkhen (PBB).....	111
Tableau 26: Résidus du modèle de 2 nd degré pour l'élimination du BM par les ApEC-Fe..	113
Tableau 27: Conditions optimales pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)	115
Tableau 28: Validation du modèle mathématique pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe).....	115
Tableau 29: Comparaison des performances des adsorbants préparés par électrocoagulation en utilisant des électrodes de Fer (ApEC-Fe) avec les données de la littérature	116
Tableau 30: Plan d'expérience et résultats expérimentaux du plan factoriel complet ($2^{k=4}$)	132
Tableau 31: Estimation des coefficients et statistiques pour le plan factoriel ($2^{k=4}$) lors du traitement du BM par électrocoagulation	133
Tableau 32: Matrice et plan central composite (PCC) pour la modélisation de l'élimination du BM par électrocoagulation	140
Tableau 33: Analyse de la variance des modèles de 2 nd degré relatifs à la décoloration du BM et à l'énergie consommée	141
Tableau 34: Statistiques sur les réponses liées au plan composite	142
Tableau 35: Résidus du modèle de 2 nd degré.....	144
Tableau 36: Conditions optimales et réponses théoriques pour l'élimination du BM par électrocoagulation	146
Tableau 37: Résultats théoriques et expérimentaux lors du traitement par électrocoagulation	147
Tableau 38: Coût économique de l'élimination du BM par procédé d'électrocoagulation ..	148
Tableau 39: Comparaison des performances d'élimination du BM par procédé EC et par adsorption sur les ApEC-Fe	149
Tableau 40: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations	153
Tableau 41: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à la fixation des molécules de BM sur les floes d'hydroxydes de fer	154
Tableau 42: Valeurs des grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les d'hydroxydes de fer	156
Tableau 43: Caractéristiques physico-chimiques des Eaux Usées d'Industrie Textile (EUIT)	157
Tableau 44: Application des conditions optimales sur les matrices synthétiques et réelles .	159

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure moléculaire de l'azobenzène.....	8
Figure 2: Structure moléculaire de l'antraquinone.....	9
Figure 3: Structure moléculaire de l'indigo	9
Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	9
Figure 5: Structure moléculaire du Bleu réactif 4.....	10
Figure 6: Structure moléculaire du Rouge direct 81	10
Figure 7: Structure moléculaire de l'Acide noir 52	11
Figure 8: Structure moléculaire Bleu de méthylène.....	11
Figure 9: Principe du procédé d'électrocoagulation (Mollah et al., 2004).....	21
Figure 10: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH (Bensaïd, 2009)	24
Figure 11: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées du fer (II) en fonction du pH (Lemlikchi, 2012).....	25
Figure 12: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées du fer (III) en fonction du pH (Lemlikchi, 2012).....	26
Figure 13: Différents modes de connections électrique pour une cellule d'électrocoagulation Source (Tir, 2008)	27
Figure 14: Différentes étapes d'une réaction électrochimique (Tir, 2008).....	37
Figure 15: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC (Reffas 2010)	60
Figure 16: Variation de l'absorbance du Bleu de Méthylène en fonction de la longueur d'onde.....	66
Figure 17: Eaux usées d'industrie textile (EUIT)	66
Figure 18: Dispositif d'électrocoagulation constitué par les électrodes (a), le support (b) et la cellule électrolytique (c).....	68
Figure 19: Schéma synoptique de la préparation des adsorbants par électrocoagulation avec des électrodes de Fer (ApEC-Fe)	70
Figure 20: Photographie de l'appareil utilisé pour les analyses MEB/EDS des échantillons. 72	72
Figure 21: Spectrophotomètre UV-Visible (JASCO-530).....	81
Figure 22: Principe du spectrophotomètre	82
Figure 23: Poudre d'hydroxydes de fer préparés par réaction électrochimique	89
Figure 24: Photographie MEB des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe).....	90
Figure 25: Spectre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)	91
Figure 26: Spectre infrarouge des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe).....	93
Figure 27: Diffractogramme des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe).....	94
Figure 28: Courbe adsorption-désorption de l'azote à 77 K des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)	96

Figure 29: Distribution de la taille des pores des matériaux préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe).....	98
Figure 30: Point de charge nulle (pHpzc) des matériaux préparés par Electrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)	99
Figure 31: Variation du taux de décoloration en fonction du pH initial de la solution de BM. (BM=20 mg/L; t= 120 min; C _{ApEC-Fe} =30 g/L)	100
Figure 32: Interaction masse (ApEC-Fe)-concentration (b ₁₄).....	107
Figure 33: Diagramme Pareto des effets des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de Fer (ApEC-Fe)	108
Figure 34: Comparaison entre valeurs prédites et expérimentales pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)...	112
Figure 35: Surface de réponse et courbe d'iso-réponse pour l'interaction Masse (ApEC-Fe) – Vitesse (X ₁ X ₃).....	114
Figure 36: Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) pour l'interaction Masse (ApEC-Fe) –Concentration (X ₁ X ₄)	114
Figure 37: Variation de la vitesse d'agitation sur l'élimination du BM avec des électrodes en fer et en aluminium fonctionnant en mode monopolaire (I = 2A; BM=50 mg/L; t=30 min)	118
Figure 38: Variation du taux de décoloration et de la résistance électrique en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b). (I = 3A; BM=50 mg/L; t=30 min ; V= 700 tours/min)	120
Figure 39: Variation du taux de décoloration et du pH final en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b) (I=3A; BM=50 mg/L; t= 30 min; V=700 tours/min)	121
Figure 40: Variation du taux de décoloration et de la perte de masse anodique en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b) (I=3A; BM= 50mg/L ; t= 30 min ; V= 700 tours/min).....	123
Figure 41: Variation du taux de décoloration en fonction du pH initial pour les électrodes de fer (a) et en aluminium (b) fonctionnant en configuration Monopolaire (BM=50 mg/L; t=30 min; d=1cm; V=700 tours/min)	124
Figure 42: Comparaison entre les pertes de masse théoriques et expérimentales pour des électrodes en fer et en aluminium fonctionnant en configuration Monopolaire (a) et Bipolaire (b) (BM=50 mg/L; d=1cm; V=700 tours/min).....	127
Figure 43: Encrassement des cathodes en fer après traitement par EC.....	127
Figure 44: Boues obtenues après traitement par EC avec des électrodes de fer (50 mg/L; I=1A; t = 60 min)	128
Figure 45: Décantation des floccs d'hydroxydes d'aluminium 5 min (a) puis 10 min (b) après traitement par électrocoagulation	129
Figure 46: Interaction intensité-temps d'électrolyse (b ₂₃)	136
Figure 47: Interaction intensité-type of électrode (b ₂₄).....	137
Figure 48: Diagramme de Pareto des effets des facteurs principaux et leurs interactions sur le traitement du BM par électrocoagulation	138

Figure 49: Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques pour la réponse taux de décoloration (Y_1)	142
Figure 50: Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques pour la réponse énergie consommée (Y_2)	143
Figure 51: Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) montrant l'évolution de la réponse taux de décoloration du BM (Y_1) pour l'interaction Concentration-Intensité (X_1X_2)	145
Figure 52: Surface de réponse (a) et courbe iso-réponse (b) montrant l'évolution de la réponse énergie consommée (Y_2) pour l'interaction Temps-Intensité (X_2X_3).....	146
Figure 53: Ensemble des points théoriques (domaine en rose) correspondant aux conditions optimales: surface de réponse (a) et courbe iso-réponse (b)	148
Figure 54: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations.....	151
Figure 55: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations.....	152
Figure 56: Isotherme de Langmuir pour l'élimination du BM (50 mg/L)	153
Figure 57: Isotherme de Freundlich pour l'élimination du BM (50 mg/L).....	154
Figure 58: Variation de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$	155
Figure 59: Variation du taux de décoloration du BM pour les différents effluents traités dans les conditions optimales ($I= 1,44A$; $t= 34$ min; $C_{BM} = 11,2$ mg/L ; Electrodes: Fe)	158

SIGLES ET ABBREVIATIONS

AEGs	: Adsorbants Electro-Générés
AFNOR	: Association Française de Normalisation
ANOVA	: Analyse Of Variance
ApEC-Fe	: Adsorbants Préparés par Electrocoagulation avec des électrodes en fer
BET	: Brunauer-Emett et Teller
BJH	: Barrett, Joyner et Halenda
BM	: Bleu de Méthylène
BP	: Bipolaire
BP-S	: Bipolaire Série
CF	: Coagulation-floculation
COT	: Carbone Organique Total
CV	: Coefficient de variation
DBO	: Demande Biochimique en Oxygène
DCO	: Demande Chimique en Oxygène
ddp	: Différence de potentiel
d_{IE}	: Distance inter-électrode
DRX	: Diffraction des Rayons X
EC	: Electrocoagulation
EDS	: Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
EF	: Electroflottation
EMHS	: Boues d'hydroxyde métalliques électrocoagulées
EO	: Electrooxydation
EUIT	: Eaux Usées Industrie Textile
F	: Féroxyhite
FCFA	: Franc de la Communauté Financière Africaine
G	: Goethite
IR-TF	: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
K_s	: Constance de solubilité
L	: Lépidocrocite
M	: Magnétite

MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MES	: Matières En Suspension
MET	: Microscopie Electronique à Transmission
MF	: Microfiltration
MP	: Monopolaire
MPE	: Méthodologie des Plans d'Expériences
MP-P	: Monopolaire Parallèle
MP-S	: Configuration monopolaire Série
NF	: Nanofiltration
OI	: Osmose Inverse
PBB	: Plan Box-Benkhen
PCC	: Plan Central Composite
PFC	: Plan Factoriel Complet
pH	: Potentiel Hydrogène
pH_{pzc}	: pH à charge nulle
POA	: Procédés d'Oxydation Avancée
RhB	: Rhodamine B
RM	: Rouge de Méthyle
UF	: Ultrafiltration
UV	: Ultraviolet

Table des matières

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME.....	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	viii
SIGLES ET ABREVIATIONS	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Première partie : Synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des effluents industriels et la modélisation	4
Chapitre I : Colorants dans l'industrie textile	5
I-1 Généralités sur les colorants	5
I-2 Classification des colorants	6
I-2-1 Classification technologique.....	6
I-2-2 Classification technique.....	7
I-2-2-1 Colorants naturels	7
I-2-2-2 Colorants synthétiques.....	7
I-2-3 Classification chimique	8
I-2-3-1 Colorants azoïques.....	8
I-2-3-2 Colorants anthraquinoniques	8
I-2-3-3 Colorants indigoïdes	9
I-2-3-4 Colorants xanthènes.....	9
I-2-4 Classification tinctoriale	10
I-2-4-1 Colorants réactifs	10
I-2-4-2 Colorants directs	10
I-2-4-3 Colorants acides ou anioniques	11
I-2-4-4 Colorants basiques ou cationiques.....	11
I-2-5 Taux de fixation des colorants sur les fibres textiles.....	11
I-2-6 Toxicité des colorants	12
I-2-6-1 Bioaccumulation des colorants	13

I-2-6-2 Législation sur les rejets textiles.....	14
I-3 Méthodes de traitement des effluents textiles	14
I-3-1 Méthodes physiques	14
I-3-1-1 Adsorption sur support microporeux	15
I-3-1-2 Filtration sur membrane.....	15
I-3-2 Méthodes chimiques	15
I-3-2-1 Coagulation - floculation	16
I-3-2-2 Procédés d'oxydation	16
I-3-3 Méthodes biologiques.....	19
Conclusion partielle.....	19
Chapitre II : Traitement par les procédés d'électrocoagulation et d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés.....	20
II-1 Procédé électrochimique d'électrocoagulation	20
II-1-1 Principe de l'électrocoagulation.....	20
II-1-1-1 Types d'électrodes.....	22
II-1-1-2 Réactions aux électrodes	23
II-1-1-3 Configuration des électrodes	26
II-1-1-4 Géométrie des électrodes	28
II-2 Paramètres influençant l'électrocoagulation	28
II-2-1 Effet de la conductivité de la solution	29
II-2-2 Effet de la source d'alimentation	29
II-2-3 Effet de l'intensité de courant	30
II-2-4 Effet du temps d'électrolyse.....	30
II-2-5 Effet du pH de l'effluent	31
II-2-6 Effet de la distance inter-électrode.....	31
II-2-7 Effet de la température	32
II-2-8 Effet de la vitesse d'agitation	32
II-2-9 Effet de la concentration initiale de l'effluent.....	33
II-2-10 Effet des autres facteurs	33
II-3 Techniques de séparation solide-liquide	34
II-3-1 Décantation.....	34
II-3-2 Flottation	34
II-4 Théorie de l'électrolyse	35

II-4-1 Loi de Faraday.....	36
II-4-2 Etapes d'une réaction électrochimique	36
II-4-3 Rendement faradique et rendement énergétique	37
II-4-4 Consommation énergétique.....	38
II-4-5 Avantages et inconvénients de l'EC.....	38
II-4-5-1 Avantages de l'EC.....	38
II-4-5-2 Inconvénients de l'EC	39
II-5 Application de l'EC au traitement des effluents d'industrie textile.....	39
II-6 Adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés.....	42
II-6-1 Caractérisation des boues d'électrocoagulation	42
II-6-2 Valorisation des boues d'électrocoagulation.....	43
II-6-3 Synthèse d'hydroxydes métalliques par réaction électrochimique	44
Conclusion partielle.....	49
Chapitre III : Modélisation du traitement des effluents aqueux d'industries textiles.....	50
III-1 Modélisation par la méthodologie des plans d'expérience.....	50
III-1-1 Méthode classique des essais-erreurs.....	50
III-1-2 Méthode des plans d'expérience	51
III-1-2-1 Principe	51
III-1-2-2 Notion de réponse	51
III-1-2-3 Facteurs	52
III-1-2-4 Domaine expérimental	52
III-1-2-5 Codage des facteurs	52
III-1-2-6 Surface de réponse	53
III-1-2-7 Planification des expériences et analyse des données.....	53
III-1-3 Optimisation du modèle.....	53
III-1-3-1 Matrices factorielles complètes à deux niveaux (2^k)	54
III-1-3-2 Plan de second degré.....	55
III-1-3-3 Analyse statistique des résultats.....	56
III-1-3-4 Logiciels pour les plans d'expériences	57
III-2 Modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption	58
III-2-1 Modèles Cinétiques.....	58
III-2-1-1 Cinétique de pseudo-premier ordre.....	58

III-2-1-2 Cinétique de pseudo-second ordre	59
III-2-2 Isothermes d'adsorption.....	59
III-2-2-1 Classification des isothermes d'adsorption.....	59
III-2-2-2 Isotherme de Langmuir	60
III-2-2-3 Isotherme de Freundlich	61
III-3 Paramètres thermodynamiques d'équilibre	62
Conclusion partielle.....	62
Deuxième partie : MATERIEL ET METHODES	64
Chapitre IV : Matériel et techniques de caractérisation des hydroxydes métalliques électrogénérés	65
IV-1 Réactifs et matériel	65
IV-1-1 Réactifs	65
IV-1-2 Solutions synthétique de BM.....	65
IV-1-3 Eaux usées d'industries textiles	66
IV-2 Matériel.....	67
IV-2-1 Réacteur d'électrocoagulation	67
IV-2-2 Préparation des hydroxydes métalliques par réaction électrochimique.....	68
IV-2-3 Logiciel de traitement des données.....	70
IV-3 Caractérisation des hydroxydes métalliques électrogénérés	71
IV-3-1 Identification des phases par diffraction des rayons X (DRX).....	71
IV-3-2 Morphologie structurale par microscopie électronique à balayage couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB/EDS).....	71
IV-3-3 Identification des groupements fonctionnels par infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	72
IV-3-4 Mesure de Surface spécifique et porosité par BET	72
IV-3-5 Détermination du pH de charge nulle (pH_{pzc}).....	73
Chapitre V : Procédures de traitement et techniques de caractérisation des eaux	74
V-1 Procédure de traitement par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés	74
V-1-1 Modélisation de l'élimination du BM par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés	74
V-1-2 Optimisation de l'élimination du BM par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés	75

V-1-3 Diagramme de Pareto.....	76
V-2 Procédure de traitement par électrocoagulation.....	77
V-2-1 Etude de l'efficacité du procédé d'électrocoagulation.....	77
V-2-2 Modélisation de l'élimination du BM par électrocoagulation	77
V-2-3 Optimisation du traitement par électrocoagulation	79
V-2-4 Modélisation de l'adsorption du BM au cours de l'électrocoagulation.....	80
V-2-4-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	80
V-2-4-2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	81
V-3- Techniques de caractérisation des eaux brutes et traités	81
V-3-1 Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-Visible	81
V-3-2 Turbidité.....	82
V-3-3 Conductivité.....	83
V-3-4 Potentiel hydrogène (pH).....	83
V-3-5 Demande Chimique en Oxygène (DCO)	83
V-3-6 Demande Biochimique en Oxygène (DBO ₅).....	83
V-3-7 Matières En Suspension (MES)	84
V-3-8 Dosage des ions sulfate (SO ₄ ²⁻).....	84
V-3-9 Dosage des ions chlorure (Cl ⁻)	84
V-3-10 Dosage des ions ammonium (NH ₄ ⁺)	85
V-3-11 Dosages des ions orthophosphates (H ₂ PO ₄ ⁻).....	85
V-3-12 Dosages des cations métalliques	85
V-3-13 Siccité des boues métalliques.....	86
V-4 Evaluation économique du traitement	86
Conclusion partielle.....	87
Troisième partie : RESULTATS ET DISCUSSION	88
Chapitre VI : Caractérisation physico-chimique des hydroxydes métalliques électrogénérés.....	89
VI-1 Caractérisation physico-chimique des ApEC-Fe.....	89
VI-1-1 Analyse macroscopique des ApEC-Fe	89
VI-1-2 Morphologie de surfaces des ApEC-Fe.....	90
VI-1-3 Analyse élémentaire EDS des ApEC-Fe	90
VI-1-4 Analyse des fonctions de surface des ApEC-Fe par infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT).....	92

VI-1-5 Analyse des ApEC-Fe par diffraction des rayons X.....	93
VI-1-6 Surface spécifique des ApEC-Fe	96
VI-1-7 Distribution de la taille des pores	98
VI-1-8 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	99
VI-2 Effet du pH sur l'élimination du BM par les ApEC-Fe.....	100
Conclusion partielle.....	101
Chapitre VII : Modélisation et optimisation de l'élimination du BM par	
adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés.....	
VII-1 Modélisation de l'élimination du BM par procédé d'adsorption.....	102
VII-1-1 Plan factoriel complet.....	102
VII-1-2 Estimation et statistique des coefficients du modèle.....	104
VII-1-3 Effet des facteurs principaux	105
VII-1-3-1 Effet de la masse des ApEC-Fe	105
VII-1-3-2 Effet du temps de contact	105
VII-1-3-3 Effet de la vitesse d'agitation	106
VII-1-3-4 Effet de la concentration initiale	106
VII-1-3-5 Effet de l'interaction Masse (ApEC-Fe)–Concentration.....	107
VII-1-3-6 Diagramme de Pareto	108
VII-2 Optimisation de l'élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe .	109
VII-2-1 Plan Box-Benkhen (PBB)	109
VII-2-2 Analyse statistique des résultats	110
VII-2-3 Analyse graphique des résultats	113
VII-2-4 Détermination des conditions optimales	115
Conclusion partielle.....	117
Chapitre VIII : Elimination du Bleu de Méthylène par électrocoagulation.....	
VIII-1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du BM.....	118
VIII-2 Effet de la distance inter-électrode	119
VIII-2-1 Effet de la distance inter-électrode sur la résistance électrique	119
VIII-2-2 Effet de la distance inter-électrode sur le pH.....	121
VIII-2-3 Effet de la distance inter-électrode sur la perte de masse anodique.....	122
VIII-3 Effet du pH initial sur l'élimination du BM	123
VIII-4 Durée de vie des électrodes.....	126

VIII-5 Siccité des boues	128
Conclusion partielle.....	129
Chapitre IX : Modélisation et optimisation de l'élimination du Bleu de Méthylène par procédé d'électrocoagulation	131
IX-1 Modélisation de l'élimination du BM par procédé EC	131
IX-1-1 Plan factoriel complet	131
IX-1-2 Estimation et statistique des coefficients du modèle	133
IX-1-3 Effet des facteurs principaux	133
IX-1-3-1 Effet de la concentration de la solution de BM	133
IX-1-3-2 Effet du temps d'électrolyse	134
IX-1-3-3 Effet de l'intensité de courant.....	134
IX-1-3-4 Effet du type d'électrode	135
IX-1-3-5 Effet des interactions	135
IX-1-3-6 Diagramme de Pareto	137
IX-2 Optimisation de l'élimination du BM.....	139
IX-2-1 Plan central composite.....	139
IX-2-2 Analyse statistique des résultats	140
IX-2-3 Analyse graphique des résultats.....	144
IX-2-4 Détermination des conditions optimales.....	146
IX-3 Evaluation économique du traitement par électrocoagulation	148
IX-4 Comparaison des procédés d'électrocoagulation et d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés.....	149
IX-5 Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption du BM	151
IX-5-1 Cinétiques d'adsorption	151
IX-5-2 Isothermes d'adsorption.....	153
IX-6 Calcul des paramètres thermodynamiques d'équilibre	155
IX-7 Application au traitement des eaux usées d'industrie textile (EUIT)	156
IX-7-1 Caractérisation physico-chimique des eaux usées d'industrie textile.....	156
IX-7-2 Effet de matrice.....	157
Conclusion partielle.....	160
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	161
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Bien que la terre soit recouverte à plus de 70 % d'eau, seulement moins de 1% de cette ressource vitale est potentiellement utilisable par l'Homme pour satisfaire l'ensemble de ses besoins. Aujourd'hui, le développement industriel conjugué à la forte croissance démographique (9,8 milliards en 2050), entraîne une demande en eau de plus en plus croissante alors que les ressources en eau disponibles restent inchangées (Li *et al.*, 2019). Pire encore, le rejet des eaux usées issues des différentes industries (agro-alimentaires, pharmaceutiques, pétrolières, textiles, etc.), sans traitement adéquat dans les milieux récepteurs, engendre la dégradation de ces derniers. Les capacités auto-épuratrices des cours d'eau largement dépassées auxquels s'ajoutent effets déjà visibles des changements climatiques mettent plus que jamais la problématique du traitement des eaux usées au cœur des préoccupations des acteurs politiques et scientifiques.

Parmi les industries responsables de cette pollution environnementale, l'industrie textile est considérée comme l'une des plus polluantes (Mansour *et al.*, 2011). En effet, selon Katheresan *et al.* (2018), ce sont plus de 700 000 tonnes de colorants qui sont consommés annuellement par le secteur textile. Pour preuve, les différentes étapes du processus (blanchiment, ennoblement, teinture, impression, etc.) jusqu'à l'obtention du produit fini impliquent l'usage de quantités considérables d'eau soit entre 125 et 150 litres d'eau pour 1 kg de produit textile (Körbahti et Tanyolaç, 2008).

En outre, une partie non-négligeable de ces colorants, soit 20 à 50 %, est directement déversée dans les milieux récepteurs sans véritable traitement altérant ainsi la qualité des ressources en eau déjà limitées (Zidane *et al.*, 2008). La pollution de ces eaux provient de l'usage massif de colorants synthétiques possédant des structures chimiques complexes à l'instar du bleu de méthylène utilisé dans la teinture des fibres coton (Karim *et al.*, 2010). Ces structures permettant de remplir un certain nombre de critères précis afin d'assurer la durée de vie des produits textiles. Ces critères sont la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique, la résistance à l'oxydation chimique (les détergents) et aux attaques microbiennes, la solubilité dans les bains de teinture et la bonne affinité vis-à-vis des fibres textiles (laine, nylon, polyester, coton, soie, cellulose, etc.). Ces caractéristiques augmentent non seulement la persistance des colorants dans les milieux récepteurs mais aussi les rendent peu disposés à la biodégradation (bio-récalcitrants). Les rejets colorés d'effluents textiles constituent, par conséquent, une sérieuse menace environnementale et sanitaire en raison des risques élevés qu'ils représentent pour l'écosystème (inhibition de l'activité photosynthétique, cancérigène, toxicité pour les

microorganismes). Conscient de ces risques, des normes de rejets ont été érigées par les organisations nationales et internationales en vue de protéger l'environnement (Alinsafi *et al.*, 2005). Celles-ci stipulent par exemple que les rejets d'industrie textiles doivent pas être incolores avec une demande chimique en oxygène (DCO) inférieure à 300 mg O₂/L.

Plusieurs techniques de dépollution ont été développées dans le but d'éliminer ces polluants organiques. Les méthodes biologiques (bio-filtration, boues activées, aérobie, anaérobie) bien qu'accessibles s'avèrent inopérantes en raison de la faible biodégradabilité de ces eaux usées (présence de composés aromatiques bio-réfractaires). Quant aux méthodes physico-chimiques (précipitation, adsorption, oxydation, coagulation-floculation (CF), microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), osmose inverse (OI)), elles requièrent l'ajout de réactifs chimiques entraînant l'augmentation de grandes quantités de boues qu'il faut gérer (compostage, stockage, incinération, etc.) (Holkar *et al.*, 2016). Si les procédés d'oxydation avancés (POA) constituent une solution efficace, ils demeurent néanmoins limités par leur coût élevé et la formation de sous-produits parfois plus toxiques que les composés de départ (Dia *et al.*, 2016).

Il importe dès lors d'envisager de nouvelles techniques de traitement alliant performance, rapidité et simplicité. Ces dernières années, l'intérêt suscité par le procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC) en fait une alternative prometteuse pour le traitement des eaux usées (Naje *et al.*, 2017). De surcroît, les récents travaux relatifs à l'application de cette électro-technologie dans l'élimination des colorants montrent qu'elle est une méthode très efficace et compétitive (Hakizimana *et al.*, 2017; Katheresan *et al.*, 2018).

L'électrocoagulation (EC) est une technique électrolytique de traitement des eaux dérivée de la coagulation-floculation. Elle s'appuie sur des phénomènes électrochimiques complexes induits lors de l'application d'une différence de potentiel (ddp) entre des électrodes plongées dans une solution (Segura *et al.*, 2017). Sous l'effet du courant électrique imposé, les agents coagulants (Fe²⁺/Fe³⁺ ; Al³⁺) générés *in situ* par dissolution électrochimique de l'électrode anodique réagissent avec les ions hydroxydes (OH⁻) libérés à la cathode pour former des floccs d'hydroxydes métalliques (Fe(OH)₂; Fe(OH)₃; Al(OH)₃) sur lesquels sont adsorbés les polluants (Dia, 2017; Khandegar et Saroha, 2013). L'EC permet de s'affranchir partiellement ou complètement de l'ajout de réactifs chimiques tout en favorisant une meilleure décoloration des eaux usées d'industrie textiles (Singh *et al.*, 2013). Elle présente, en outre, de multiples avantages tels que la compacité des équipements, la facilité d'opération, l'automatisation, pas ou très peu de réactifs chimiques ajoutés et une faible quantité de boues produite (An *et al.*, 2017). Ces avantages offrent la possibilité à l'EC d'être utilisé de manière

individuelle pour l'élimination des colorants ou en couplage avec les procédés de traitement existants.

Les floccs d'hydroxydes métalliques produits au cours de l'EC jouent un rôle fondamental dans le mécanisme d'élimination des colorants (Zaidi *et al.*, 2019). En effet, l'élimination des polluants en solution s'effectue principalement par adsorption à la surface des hydroxydes métalliques électrogénérés (An *et al.*, 2017). Cependant, les propriétés physico-chimiques (surface spécifique, porosité, fonctions de surface, point isoélectrique, etc.) de ces espèces métalliques à l'origine de cette capacité d'adsorption demeurent encore peu étudiées. Ainsi, la contribution principale de ce travail de recherche par rapport aux travaux antérieurs réside dans la préparation électrochimique, la caractérisation et l'utilisation directe des hydroxydes métalliques électrogénérés comme adsorbants en l'absence de champ électrique.

L'objectif général de cette étude est d'éliminer le Bleu de Méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) par les procédés d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés et d'électrocoagulation. Le choix de ce colorant comme polluant modèle est représentatif de la problématique du traitement des effluents aqueux d'industries textiles. Plus spécifiquement, il s'agira :

- de préparer des hydroxydes métalliques par réaction électrochimique et de les caractériser ;
- d'évaluer la capacité d'élimination du BM par adsorption sur des hydroxydes métalliques électrogénérés ;
- d'étudier l'élimination du BM par procédé EC.

Le présent mémoire comporte trois parties. La première partie présente l'état de l'art sur les colorants ainsi que les différentes méthodes de traitement des effluents textiles et leurs limites. Le principe régissant le procédé EC ainsi que la préparation et l'utilisation des composés adsorbants obtenus par voie électrochimique est exposé. La méthodologie des plans d'expériences (MPE) ayant servi à la modélisation et l'optimisation du traitement y est également présentée. La deuxième partie du manuscrit est consacrée à l'ensemble des matériels et méthodes analytiques utilisés au cours de cette étude. Les protocoles suivis pour la synthèse électrochimique des hydroxydes métalliques et la réalisation des essais d'EC font l'objet d'une description détaillée. Les différents résultats obtenus sont analysés et discutés dans la troisième et dernière partie, pour une meilleure compréhension de l'influence des paramètres opératoires et des mécanismes mis en jeu lors des traitements appliqués. Enfin, une conclusion générale, assortie de perspectives, complète le manuscrit.

Première partie : Synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des effluents industriels et la modélisation

Chapitre I : Colorants dans l'industrie textile

Les colorants sont des substances chimiques abondamment utilisées dans l'industrie en raison de leur aptitude à donner aux produits textiles de multiples variétés de couleur susceptibles de répondre aux besoins des consommateurs. Leur classification obéit à plusieurs critères scientifiques et/ou professionnels. Malheureusement, en l'absence de traitement adéquat, leur rejet dans l'environnement cause une dégradation qui doit absolument être évitée sinon limitée en raison de leur toxicité.

I-1 Généralités sur les colorants

Les colorants sont des substances abondamment utilisées dans l'industrie textile en raison de leurs propriétés. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors de l'élimination des colorants. La fixation des colorants sur les fibres textiles se fait par des liaisons de type Van der Waals, hydrogène ou par interaction hydrophobe (Mansour *et al.*, 2011). L'intensité de cette fixation dépend de la nature du colorant utilisé et de sa composition chimique.

Le lien unissant le colorant à la fibre se trouve renforcé par une interaction électrostatique additionnelle quand le colorant et la fibre sont de charges contraires (Welham, 2000). Selon le mode d'application et l'utilisation envisagée, les colorants synthétiques doivent satisfaire à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués. Ce sont entre autres la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique et thermique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Collivignarelli *et al.*, 2019). Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est appelée

chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus intense sera la couleur résultante (Collivignarelli *et al.*, 2019; Demirbas, 2009).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Le tableau 1 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes. Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , entraînant une hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde aboutissant à des couleurs plus foncées (Ngulube *et al.*, 2017).

Tableau 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, rencontrés dans les colorants (Joshi *et al.*, 2004).

Groupements Chromophores	Groupements Auxochromes
Azo ($-N = N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO =$ ou $-N - OH$)	Méthylamine ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($= C = O$)	Diméthylamine ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C = O$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou NO_3)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfures ($> C - S$)	Groupements donneurs d'électrons

I-2 Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I-2-1 Classification technologique

La classification technologique ou appellation usuelle renseigne l'utilisateur sur le mode d'application du colorant, ses domaines d'utilisation et ses propriétés (solubilité, affinité pour les fibres, nature de la fixation). La composition chimique exacte des colorants synthétiques n'est pas toujours accessible en raison du caractère confidentiel de la formule de préparation employée par les fabricants. La classification technologique des colorants s'articule autour de

trois éléments que sont : le nom générique de la classe d'application; la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "*colour index*".

I-2-2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile possèdent habituellement dans leur structure des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une certaine hydrosolubilité leur permettant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques suivant leur synthèse en deux catégories à savoir: les colorants naturels et les colorants synthétiques (Pavithra *et al.*, 2019).

I-2-2-1 Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et également dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines (garance, cochenille, indigo, pourpre). Aujourd'hui, les colorants organiques naturels sont en perte de vitesse devant les colorants synthétiques dont les parts de marché ne cessent de s'accroître. Du fait de leur cherté, on les emploie seulement pour des traitements spéciaux (alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques) soumis à des mesures réglementaires strictes (Katheresan *et al.*, 2018).

I-2-2-2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché étant donné que leurs propriétés peuvent être adaptées à leur utilisation. Le marché mondial des colorants synthétiques se chiffrait à 11 milliards de dollars en 2008 et la production des colorants dépasse 700 000 tonnes/an (Li *et al.*, 2019). Ils sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). La synthèse facile de ces colorants, leur production rapide et la variété des couleurs comparées aux colorants naturels expliquent la raison pour laquelle ils sont abondamment utilisés dans les industries textiles (Pavithra *et al.*, 2019). La dénomination des colorants commerciaux n'épouse pas la rigueur des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs. D'autre part, les fabricants préfèrent très souvent dissimuler leur composition exacte. Les noms des premiers colorants sont d'abord inspirés des noms des plantes (mauveine, fushine, garance, etc.) et des noms des minerais (vert malachite, auramine, etc.). Actuellement,

les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application.

I-2-3 Classification chimique

La classification chimique des colorants se fonde sur la nature du groupement chromophore présent dans la molécule.

I-2-3-1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques se caractérisent par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. La figure 1 présente la molécule d'azobenzène. Suivant le nombre de chromophores « azo » existant dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les poly-azoïques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Collivignarelli *et al.*, 2019).

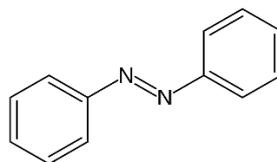


Figure 1: Structure moléculaire de l'azobenzène

I-2-3-2 Colorants anthraquinoniques

La formule générale des colorants anthraquinoniques dérive de l'anthracène. Le chromophore des anthraquinoniques est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Ils possèdent une très bonne résistance à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (Joshi *et al.*, 2004). La figure 2 représente la molécule d'anthraquinone.

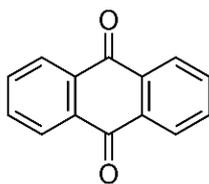


Figure 2: Structure moléculaire de l'antraquinone

I-2-3-3 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont des variantes de l'indigo (bleu-violet) dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés dans les domaines textile, pharmaceutique (additifs) et médical (diagnostics) (Mansour *et al.*, 2011). La figure 3 présente la structure de l'indigo.

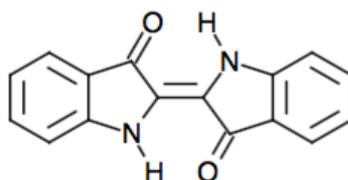


Figure 3: Structure moléculaire de l'indigo

I-2-3-4 Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes dont la structure moléculaire est présentée à la figure 4 sont des composés dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés dans la teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est cependant bien établie. Ils sont aussi employés dans les secteurs alimentaires, cosmétiques, textiles et impression (Mansour *et al.*, 2011).

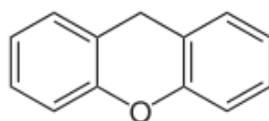


Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

I-2-4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique sied pleinement aux fabricants de matières colorantes, les teinturiers préfèrent plutôt classer les colorants selon leurs domaines d'application respectifs dont quelques-uns sont présentés dans la suite.

I-2-4-1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont constitués d'une partie chromophore sur laquelle se fixe un ou plusieurs groupement(s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique covalente stable. Cette liaison se fait avec les fonctions hydroxyles ($-OH$) de la cellulose et les groupements NH_2 et NH des polyamides, et plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine (Joshi *et al.*, 2004). La figure 5 présente un exemple de colorant réactif.

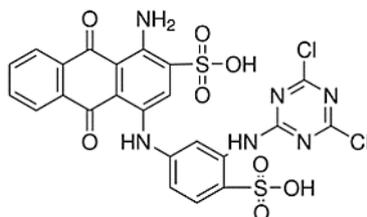


Figure 5: Structure moléculaire du Bleu réactif 4

I-2-4-2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractère anionique ($R - SO_3Na$) solubles dans l'eau. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (Na_2SO_4 , $NaCl$, etc.). Les colorants directs sont utilisés pour la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis (Robinson *et al.*, 2001). La figure 6 présente la structure chimique d'un colorant direct.

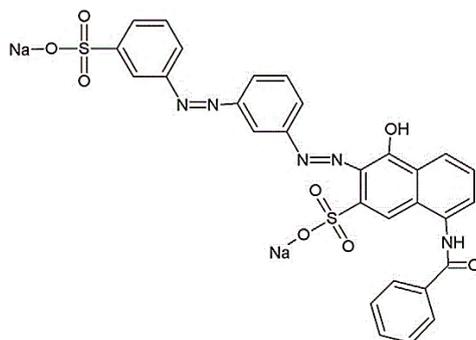


Figure 6: Structure moléculaire du Rouge direct 81

I-2-4-3 Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau en raison de leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Mansour *et al.*, 2011). La figure 7 présente un exemple de colorant acide.

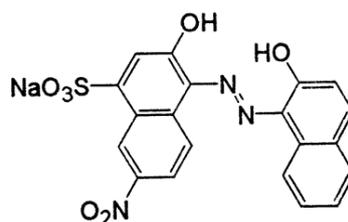


Figure 7: Structure moléculaire de l'Acide noir 52

I-2-4-4 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils possèdent une bonne solubilité dans l'eau. Le mécanisme de fixation de ces colorants sur les fibres se fait par l'établissement de liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre de la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un second souffle avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils donnent des nuances très vives et résistantes (Körbahti et Tanyolaç, 2008). La figure 8 présente la structure moléculaire du bleu de méthylène. Ce colorant cationique appartenant à la famille des colorants thiaziniques est utilisé dans la teinture du coton (Karim 2010).



Figure 8: Structure moléculaire Bleu de méthylène

I-2-5 Taux de fixation des colorants sur les fibres textiles

Le pourcentage de fixation des colorants comme le montre le tableau 2 dépend de la nature des fibres textiles à colorer. En effet, pour des fibres textiles de même nature comme la

cellulose par exemple, on remarque que les taux de fixation varient considérablement selon qu'on applique des colorants azoïques (90-95 %) ou des colorants réactifs (50-80 %) (Joshi *et al.*, 2004). Cette différence pourrait s'expliquer par l'affinité plus ou moins forte existant entre les molécules de colorants et les sites de fixation disponibles au niveau des fibres textiles.

Tableau 2: Taux de fixation sur les fibres textiles pour différentes classes de colorants (Joshi *et al.*, 2004)

Classe de colorant	Taux de fixation (%)	Nature des fibres
Acide	80-93	Laine-nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufre	60-70	Cellulose

Etant donné que lors de leur utilisation les taux de fixation des colorants n'atteignent pas 100 %, on retrouve des teneurs relativement élevées de colorants dans les rejets d'effluents textile. Or, la présence de ces substances toxiques dans les rejets expose à de risques sanitaires et environnementaux qui méritent d'être connus et explicités.

I-2-6 Toxicité des colorants

Le déversement dans le milieu aquatique des colorants même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L), est source de pollution (Adegoke et Bello, 2015). En effet, les colorants modifient la transparence et l'éclairement du milieu (pollution esthétique). De ce fait, l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la sous-oxygénation s'accroît et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies et d'eutrophisation (Joshi *et al.*, 2004). Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques (Hakizimana *et al.*, 2017; Holkar *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2019). Leur toxicité s'explique par la présence de groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par

conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer (Brillas et Martínez-Huitle, 2015; Mansour *et al.*, 2011).

Il est prouvé par ailleurs que la rupture des liaisons azoïques ($-N=N-$) dans les colorants azoïques est susceptible d'entraîner la formation d'amines primaires à l'origine d'une pathologie appelée méthémoglobinémie (Katheresan *et al.*, 2018). Cette pathologie se caractérise par une incapacité de l'hémoglobine à fixer l'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée chez des sujets employés à la pesée et à la préparation de ces colorants (Mansour *et al.*, 2011). Le diagnostic révéla que les employés présentaient tous un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants acides sont les plus toxiques pour les algues (Joshi *et al.*, 2004).

Le contact avec le colorant cationique bleu de méthylène à forte dose par exemple a des effets pervers sur la santé. En effet, lorsque la dose administrée dépasse 7 mg/kg cela peut entraîner des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées et des vomissements. Il peut causer par ailleurs des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements et même une coloration de la peau si la dose ingérée est élevée (Karim, 2010).

Certains colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, des cancers de la vessie, etc. (Khandegar et Saroha, 2013). Si la plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, une portion significative de leurs métabolites le reste. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent généralement après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation (Khandare et Govindwar, 2015).

I-2-6-1 Bioaccumulation des colorants

La bioaccumulation désigne la capacité qu'ont certains organismes vivants (végétaux, animaux, fongiques, microbiens) à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme certaines substances chimiques toxiques. Les colorants étant en grande majorité des composés peu biodégradables, ceux-ci peuvent également s'accumuler au sein des organismes vivants dans lesquels ils pénètrent. Dès lors, les espèces au sommet de la chaîne alimentaire comme l'homme peuvent se retrouver exposées avec le temps à des teneurs en colorants dépassant largement les concentrations initiales présentes dans l'eau (Adegoke et Bello, 2015).

I-2-6-2 Législation sur les rejets textiles

En raison des risques sanitaires et environnementaux que font peser les rejets d'industrie textile, le gouvernement ivoirien à l'instar de nombreux pays à travers le monde, a adopté une réglementation stricte (Arrêté N° 01164 du 04 Novembre 2008) sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau 3 présente les normes de rejets établies par plusieurs pays dont l'Inde reconnu comme un grand fabricant de produits textiles.

Tableau 3: Normes de rejet des effluents d'industries textiles dans plusieurs pays.

Paramètres	Normes		
	Côte d'Ivoire*	Inde**	Canada**
pH	5,5 - 8,5	5,6-9	6,5-8,5
DCO (mgO ₂ /L)	300	250	80
BOD ₅ (mg/L)	100	30	50
Nitrates (mg/L)	50	10	13
Phosphates (mg/L)	15	5	4
Température (°C)	40	50	30

* Arrêté N° 01164 du 04 Novembre 2008 ; ** Khandegar et Saroha, 2013

I-3 Méthodes de traitement des effluents textiles

Les différentes méthodes de traitement des effluents d'industrie textiles peuvent être classées en trois catégories : physiques, physico-chimiques et biologiques. Ces méthodes peuvent s'appliquer de manière individuelle. Cependant, en raison de la complexité croissante des effluents d'industrie textile aujourd'hui, la combinaison de plusieurs procédés permet souvent d'améliorer l'efficacité du traitement.

I-3-1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques font appel aux processus par lesquels les colorants sont séparés de la phase aqueuse de l'effluent à l'aide d'un système ou d'un support donné sans qu'il y ait modification de leur structure chimique.

I-3-1-1 Adsorption sur support microporeux

L'adsorption est un phénomène de surface consistant en un transfert d'une molécule de la phase liquide (ou gazeuse) vers la phase solide. Il existe plusieurs types d'adsorbants comme les argiles, les zéolites, les sciures et les charbons actifs (Ngulube *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019). Le charbon actif est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs) (Demirbas, 2009; Gupta et Suhas, 2009). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides qui peuvent être onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont mis en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

I-3-1-2 Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration (MF : 0,1 et 10 μm), ultrafiltration (UF : 0,001 à 0,1 μm), nanofiltration ($\text{NF} \leq 0,001 \mu\text{m}$) et osmose inverse (OI). L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques (Dasgupta *et al.*, 2015). Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques et l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran (Mansour *et al.*, 2011).

I-3-2 Méthodes chimiques

On parle de méthodes physico-chimiques lorsque des réactifs chimiques sont utilisés afin de traiter les effluents textiles. Ce sont principalement les procédés d'oxydation, la précipitation et la coagulation-floculation. D'après les données de la littérature, le procédé de coagulation-floculation demeure le plus utilisé (Verma *et al.*, 2012).

I-3-2-1 Coagulation - floculation

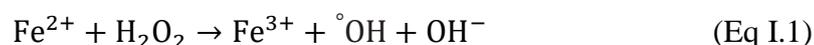
Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (Verma *et al.*, 2012). Les floes formés sont séparés de la solution par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$) sont les plus utilisés pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Barrera-Díaz *et al.*, 2011a; Brillas et Martínez-Huitle, 2015). Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé.

I-3-2-2 Procédés d'oxydation

Les méthodes présentées ici sont connues sous le nom de procédés d'oxydation avancée (POA). Ils permettant de générer des entités radicalaires capables de dégrader les colorants.

I-3-2-2-1 Procédé Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

L'utilisation de Fe^{2+} comme catalyseur permet de générer des radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) par décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). De nombreux travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation des colorants. Les radicaux hydroxyles sont formés en milieu acide selon la réaction suivante :



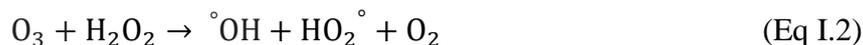
Les micropolluants organiques, notamment les colorants, sont ainsi oxydés par les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) selon une cascade réactionnelle complexe. Les récents travaux de Briton *et al.*, (2018) sur des eaux usées textiles confirment l'efficacité du procédé. En effet, le traitement de ces effluents par le procédé Fenton hétérogène a permis d'éliminer 90,4 % du COT (Carbone Organique Total) pour une charge initiale estimée à 10 720 mgC/L. Cependant, le procédé Fenton reste limité par la difficulté de régénérer le catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en peroxyde d'hydrogène.

I-3-2-2-2 Ozonation (O₃)

L'ozone (O₃), puissant oxydant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « *in-situ* » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec (Kasiri *et al.*, 2013). Bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète des colorants par ozonation est très difficile. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (Brillas et Martínez-Huitle, 2015; Joshi *et al.*, 2004). De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau (0,1 mM à 293 K) et nécessite un coût opératoire élevé.

I-3-2-2-3 Peroxonation (O₃/ H₂O₂)

Les radicaux hydroxyles (°OH), principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Singh et Arora, 2011) :



La peroxonation présente l'avantage, par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants. Toutefois, il reste limitée l'instabilité de l'ozone qui est facilement converti en dioxygène.

I-3-2-2-4 Photolyse (UV/ H₂O₂)

Sous irradiation ultraviolette, la molécule de peroxyde d'hydrogène subit une coupure homolytique pour conduire à deux radicaux hydroxyles (Eq I.3):



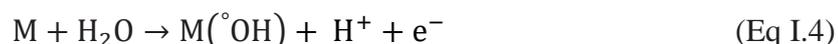
L'application de la photolyse de H₂O₂ est moins complexe que l'ozonation et la peroxonation. Mais son efficacité est moindre en raison du faible coefficient d'extinction de H₂O₂ dans l'UV (Holkar *et al.*, 2016; Mansour *et al.*, 2011). Cependant, le peroxyde d'hydrogène, est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. Les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce procédé mais son efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques.

I-3-2-2-5 Photocatalyse (TiO₂/UV/ H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants (Zaviska *et al.*, 2009). L'absorption d'un photon d'énergie (UV) supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela conduit à la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. C'est cette paire électron-trou qui est à la base de la formation des radicaux hydroxyles ([°]OH). Ces espèces radicalaires très instables sont capables de dégrader les molécules de colorants présentes en solution. Cependant, l'un des principaux inconvénients de ce type de procédé est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, ceux-ci pouvant être plus toxiques que les colorants de départ.

I-3-2-2-6 Electrooxydation (EO)

L'oxydation électrochimique ou électrooxydation (EO) est un procédé qui consiste à générer *in-situ* des espèces oxydantes ([°]OH) capables de dégrader les composés organiques bio-réfractaires tels que les colorants. L'EO présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de manière directe et/ou indirecte. En effet, les effluents textiles peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode (Eq I.4). Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂; PbO₂; Ti/BDD; DSA; Gr, etc.) sont couramment utilisées (Dia *et al.*, 2016; Drogui et Mercier, 2007).



Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement (*in-situ*) des oxydants tels que l'acide persulfurique (H₂S₂O₈) ou l'acide hypochloreux (HClO) qui réagiront par la suite en solution avec les polluants (action indirecte). Ces puissants oxydants sont capables de dégrader les molécules organiques réfractaires des colorants contenus dans les effluents textiles (Daghrir, 2010). Cependant, la méconnaissance des sous-produits d'oxydation et le problème de la recombinaison des charges freinent parfois son application à grande échelle.

I-3-3 Méthodes biologiques

Les méthodes de traitement biologiques constituent une alternative de choix en raison de leur rapport coût-efficacité, de la simplicité de leur mise en œuvre et de leur innocuité pour l'environnement. Grâce au pouvoir auto-épurateur des microorganismes (champignons, actinomycètes, algues, levures, bactéries, etc.), les polluants organiques dans l'eau peuvent être décomposés jusqu'à leur minéralisation complète (Holkar *et al.*, 2016). Par ailleurs, les macrophytes tels que *Portulaca grandiflora* et *Typhonium flagelliforme* sont capables d'éliminer les colorants par phytoremédiation (Khandare et Govindwar, 2015). Les procédés biologiques peuvent être classés principalement en deux catégories: les traitements aérobies en présence d'oxygène (boues activées) et anaérobie sans oxygène (bio-digestion) (Khandare et Govindwar, 2015). Toutefois, les méthodes de bio-traitement conventionnelles demeurent peu efficaces soit 10 à 20 % de décoloration pour la majorité des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et de leur nature bio-réfractaire (Mansour *et al.*, 2011). Il faut noter par ailleurs, que l'activité des micro-organismes est souvent inhibée par la présence d'une forte charge polluante.

Conclusion partielle

L'étude des colorants utilisés dans l'industrie textile a montré que le marché est principalement dominé à ce jour par les colorants synthétiques. Les colorants peuvent être classés selon deux critères. On a ainsi une classification chimique reposant sur la nature du groupement chromophore présent dans la molécule et une classification tinctoriale s'appuyant plutôt sur les domaines d'application. L'analyse du mode de fixation des colorants sur les fibres textiles a montré que celui-ci pouvait se faire par des liaisons de type Van der Waals, hydrogène ou par interaction hydrophobe. Notons qu'en dépit d'un taux de fixation relativement élevé, une partie considérable de ces colorants écotoxiques et hautement cancérigènes est rejetée dans l'environnement. De fait, leur présence dans l'environnement contribue à la dégradation qualitative, quantitative et esthétique des ressources aquatiques. Cette situation expose donc à des risques sanitaires et environnementaux. Pour résoudre cette problématique, diverses méthodes de traitements telles que les procédés physiques, chimiques, physico-chimiques et biologiques ont été mis en œuvre avec des résultats plus ou moins satisfaisants. Dans cette perspective, le procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC) de par sa simplicité et son accessibilité pourrait être une solution efficace étant donné ses avantages comparatifs.

Chapitre II : Traitement par les procédés d'électrocoagulation et d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie (A) présente les généralités sur le procédé d'électrocoagulation avec quelques exemples d'application tirés de la littérature. Dans la seconde partie (B) est présentée les différents protocoles de préparation des hydroxydes métalliques par réaction électrochimique et leur utilisation dans l'élimination des polluants.

II-1 Procédé électrochimique d'électrocoagulation

II-1-1 Principe de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé dérivant de la coagulation-floculation classique. L'électrocoagulation est pour ainsi dire la version électrochimique de celle-ci. En effet, dans le cas de la coagulation-floculation, les agents coagulants (sels métalliques) sont injectés mécaniquement dans le milieu pour déstabiliser les particules colloïdales et favoriser leur agglomération en floes (Singh et Arora, 2011).

En revanche, dans le procédé d'électrocoagulation les agents coagulants sont directement générés (électro-génération) dans la solution à traiter. En effet, sous l'effet d'une différence de potentiel (ddp) imposée par un générateur de courant électrique, l'électrode faite d'un métal oxydable (anode sacrificielle) libère *in-situ* des ions métalliques (Fe^{2+} ; Al^{3+}) par électro-dissolution (Moussa *et al.*, 2017; Segura *et al.*, 2017). Le champ électrique régnant dans la cellule électrolytique permet de mettre en mouvement les particules chargées qui entrent en collision donnant naissance à de nouvelles espèces chimiques (floes d'hydroxydes métalliques). Dans cette même veine, les cations métalliques s'hydrolysent au contact des ions hydroxydes (OH^-) produits à la cathode par réduction de la molécule d'eau et forment des hydroxydes métalliques insolubles ou floes ($\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$). L'espèce majoritaire parmi les multiples complexes d'hydroxydes métalliques qui se forment dépend du pH de la suspension (An *et al.*, 2017). Ces floes ou agrégats sont capables de piéger les matières en suspension de même que la majorité des polluants présents dans le milieu.

Tandis qu'à l'anode le métal est oxydé, les molécules d'eau (H_2O) sont réduites à la cathode donnant naissance à des microbulles d'hydrogène (H_2). Les polluants et les floes présents en solution se fixent à la surface de ces microbulles et sont entraînés vers la surface du liquide où ils sont concentrés dans l'écume (mousse). Ce dégagement gazeux participe à

l'élimination des polluants disséminés et à la clarification de l'effluent par un phénomène d'électroflottation (EF) (Naje *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2013). Parallèlement à l'élimination des floes par électroflottation, a lieu au sein de la cellule électrolytique la floculation (rassemblement des floes) suivie de décantation. La figure 9 résume le principe du procédé d'électrocoagulation.

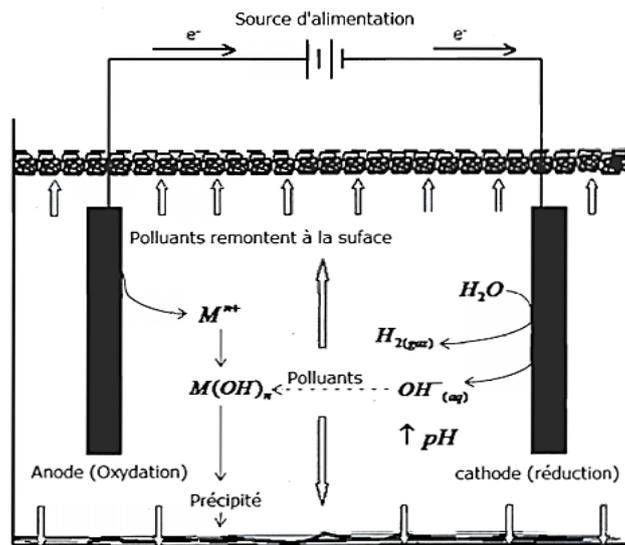


Figure 9: Principe du procédé d'électrocoagulation (Mollah *et al.*, 2004)

Mollah *et al.*, (2004) résume le processus d'EC, en trois principales étapes suivantes :

- i) **La formation des coagulants par une dissolution électrochimique des électrodes :** cette dissolution anodique produit des espèces cationiques de type Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} qui réagissent immédiatement avec les ions hydroxydes OH^- en solution pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ii) **La déstabilisation des contaminants et des particules en suspension :** la plupart des particules en suspension dans l'eau brute sont chargées négativement. Ces particules sont soumises d'une part, aux forces de Van Der Waals et d'autre part à des forces de répulsions électrostatiques entre les particules. Pour déstabiliser la suspension colloïdale, il convient de neutraliser cette charge négative par ajout d'ions positifs qui se forment *in-situ* (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ou Al^{3+}).
- iii) **L'agrégation de la phase déstabilisée et la formation de floes :** le déplacement d'ions et de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique augmentent la probabilité de collisions entre les particules de signes opposés. Ce phénomène permet de

rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qui sont éliminées par la suite par un procédé de décantation ou de flottation.

Le mécanisme conduisant à l'élimination des polluants lors d'un traitement par électrocoagulation est relativement complexe en ce sens que plusieurs phénomènes physico-chimiques (migration, électrophorèse, diffusion, convection, (co)-précipitation, coagulation, floculation, adsorption, complexation, oxydation, réduction, flottation) ont lieu simultanément (Hakizimana *et al.*, 2017). L'avantage de générer *in-situ* des espèces chimiques par voie électrolytique (électro-génération) se perçoit à travers la faible quantité de réactifs chimiques requise pour le traitement et par conséquent une production marginale de boues dont il faut ensuite disposer (Asselin, 2007).

II-1-1-1 Types d'électrodes

Le choix du matériau pour la confection des électrodes peut être décisif pour assurer l'efficacité d'un traitement par électrocoagulation quand on sait que différents métaux ou alliages pourraient servir d'électrodes. Dans cet optique, plusieurs métaux entre autres le fer (acier doux), l'aluminium, le zinc, le cuivre, le plomb, le nickel, le titane, le platine, le magnésium, l'étain ont montré leur efficacité (Sahu *et al.*, 2014). Se pose alors la question du choix du matériau pour un traitement optimal. A cet effet, plusieurs études en vue de sélectionner les électrodes les plus appropriées ont été menées avec des résultats variés. L'anode et la cathode utilisées sont généralement constituées du même matériau quoique des paires d'électrodes de nature différentes ont été également expérimentées (Khandegar et Saroha, 2013). Parmi les matériaux d'électrodes testés pour le couple anode/cathode, on retrouve les différentes combinaisons suivantes : Al/Al ; Fe/Fe ; Fe/Al ; Al/Fe ; Al/Sn ; Al/Cu ; Fe/Cu ; Pb/Fe ; Zn/Ni ; Ti/Pt ; Al/Mn (Khandegar et Saroha, 2013; Naje *et al.*, 2017; Sahu *et al.*, 2014; Singh *et al.*, 2013).

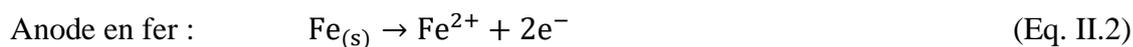
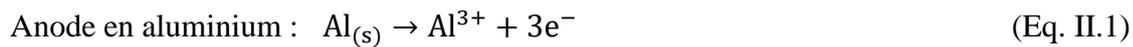
L'analyse des travaux sur le procédé d'électrocoagulation depuis ses applications pionnières montre que les matériaux à base de fer et d'aluminium sont les plus prisés pour servir d'électrode tant dans des applications au niveau industriel qu'à l'échelle laboratoire. Plusieurs raisons justifient ce choix. Ces deux matériaux possèdent d'une part des valences élevées se traduisant par la présence de formes ioniques trivalentes (Fe^{3+} ; Al^{3+}) en solution. Ils possèdent d'autre part une bonne conductivité électrique soit respectivement $36,9 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'aluminium et $10,1 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le fer (Chafi *et al.*, 2011). Notons néanmoins que l'utilisation du fer en tant que matériau d'électrode semble plus avantageuse que l'aluminium

en raison de son innocuité. Par contre, l'aluminium pourrait avoir des effets toxiques sur la santé (Larue, 2003). Le choix du fer et/ou de l'aluminium comme électrode s'explique aussi par le fait que ces deux métaux sont facilement disponibles et d'un coût modéré comparativement aux autres matériaux d'électrodes comme le cuivre (Cu) ou le platine (Pt) plus rares et dont l'usage reste généralement limité aux essais en laboratoire (Mollah *et al.*, 2001; Sahu *et al.*, 2014). Il est donc nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces matériaux.

Quel que soit le type de matériau choisi, une fois le générateur mis sous tension s'enclenche à la surface des électrodes, des réactions d'oxydoréduction conduisant à l'élimination des polluants en solution.

II-1-1-2 Réactions aux électrodes

Dès la mise sous tension du générateur de courant électrique se déclenche au sein de la cellule électrolytique des réactions d'oxydoréduction au niveau des électrodes. Si l'oxydation anodique permet de générer *in-situ* des agents coagulants (Al^{3+} ; Fe^{2+}) et de l'oxygène (O_2), la réduction cathodique des molécules d'eau libère parallèlement dans le milieu des ions hydroxydes (OH^-) et de l'hydrogène (H_2) (Dia *et al.*, 2017; Khandegar et Saroha, 2013). Les équations traduisant les réactions à l'anode et à la cathode peuvent s'exprimer de la manière suivante :

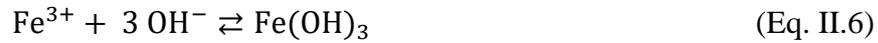


Les ions ferreux (Fe^{2+}) précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, ces ions deviennent instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissous dans l'eau, ou au voisinage de l'anode. Ils s'oxydent ainsi en ions ferriques (Fe^{3+}):



Les espèces cationiques produites suite à la dissolution électrochimique des anodes réagissent immédiatement avec les ions hydroxydes en solution pour former des hydroxydes

métalliques ($\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$). Les réactions de formation de ces hydroxydes métalliques en solution se présentent comme suit :



Le mécanisme d'EC dépend fortement de la nature chimique du milieu et plus particulièrement de sa conductivité (Kuokkanen, 2016). Les hydroxydes métalliques formés lors des réactions (Eq. II.5 à II.7) sont impliqués dans des réactions de condensation ou de polymérisation. Ce qui conduit à la formation d'un précipité vert pour les hydroxydes ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ou alors d'un précipité brun quand il s'agit d'hydroxydes ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dans le cas des électrodes en aluminium, il se forme en solution un précipité de couleur blanchâtre et d'aspect gélatineux caractéristique de la présence des hydroxydes d'aluminium (Drogui et Mercier, 2007).

II-1-1-2-1 Electrode d'aluminium en solution

La prédominance des différentes formes ioniques et moléculaires de l'aluminium dépend essentiellement du pH du milieu. Le diagramme représentant la répartition des espèces monomères de l'aluminium en fonction du pH et du pourcentage de chacune d'elles est présenté à la figure 10.

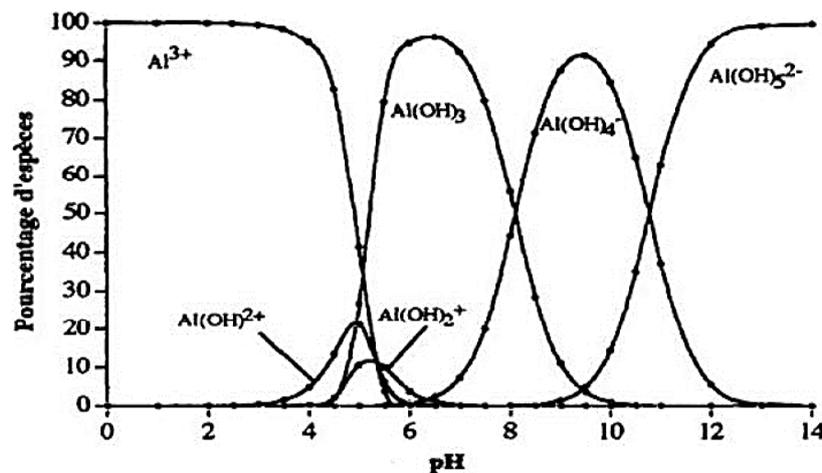
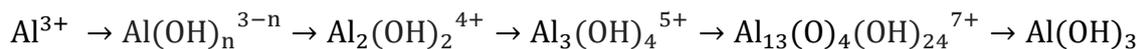


Figure 10: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de l'aluminium en fonction du pH (Bensaïd, 2009)

Avec l'aluminium à l'anode, la dissolution électrolytique produit des espèces cationiques et anioniques tel que Al^{3+} ; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ en fonction du pH (figure 10). Lorsque le pH augmente, les espèces cationiques (Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$) sont transformées en $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ces composés peuvent se condenser pour former des dimères tels que $\text{Al}_2(\text{O})(\text{OH})_4$ et $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ou encore former d'autres composés polymériques plus complexes. Ces espèces peut être classées de la manière suivante (Moussa *et al.*, 2017) :

- Les monocomplexes : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les polycomplexes : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$; $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles : $\text{Al}(\text{OH})_3$; Al_2O_3
- Les polymères : $n\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ (Eq. II.8)

La succession des réactions de polymérisation (condensation) conduisant à la formation des floccs de $\text{Al}(\text{OH})_3$ peut se traduire de la manière suivante (Eq. II.9):



Dans cette équation, la variable « n » représente le nombre d'ions d'hydroxydes entourant le métal Al dans la sphère de coordination.

II-1-1-2-2 Electrode de fer en solution

La prédominance des différentes formes ioniques et moléculaires du fer dépend également du pH de la solution (Brillas et Martínez-Huitle, 2015; Dia, 2017). Les figure 11 et 12 présentent les diagrammes de répartition du fer II et III en fonction du pH.

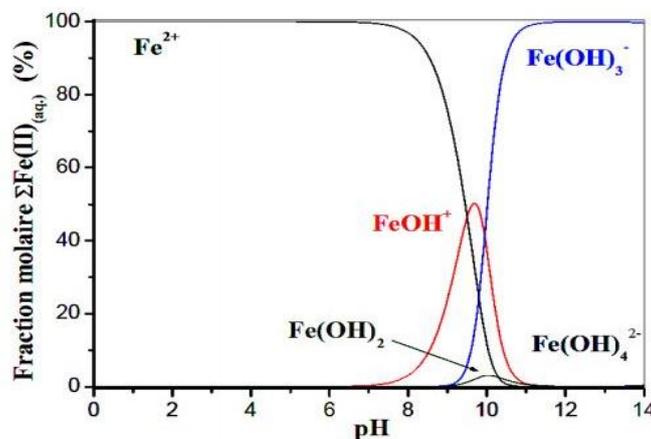


Figure 11: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées du fer (II) en fonction du pH (Lemlikchi, 2012)

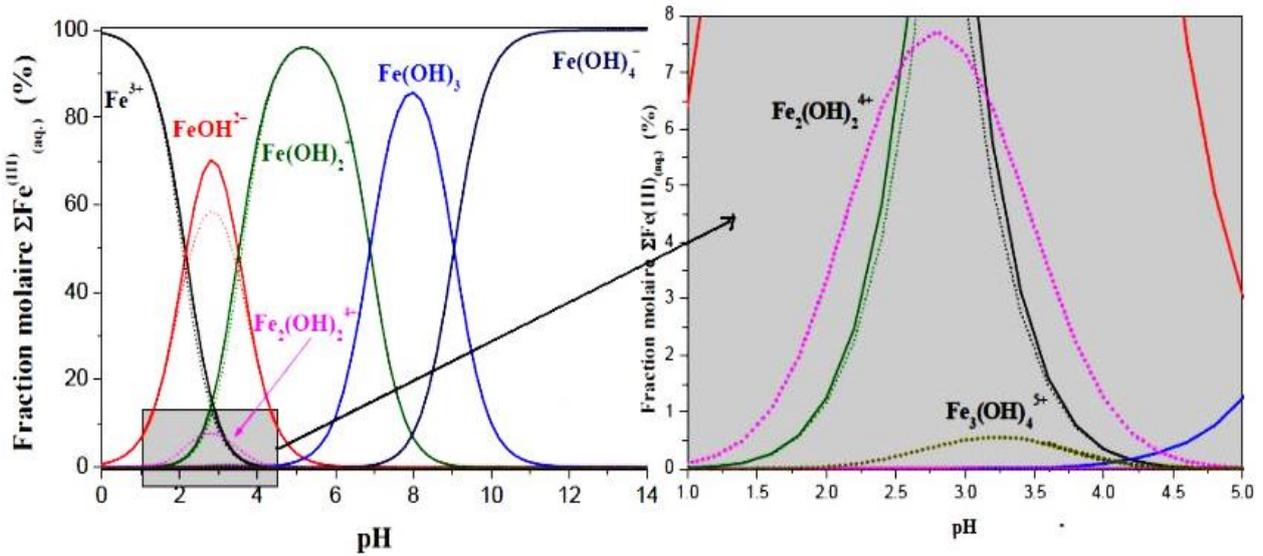


Figure 12: Diagramme de répartition des espèces hydrolysées du fer (III) en fonction du pH (Lemlikchi, 2012)

Avec le fer à l'anode, la dissolution électrolytique produit des espèces cationiques et anioniques tel que $\text{Fe}(\text{OH})^+$; $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ en fonction du pH (figure 11 et 12). Ces différentes espèces chimiques (monomères) peuvent se transformer en polymères complexes par des phénomènes condensation. Ces espèces peuvent être regroupées de la manière suivante (Dia, 2017; Mollah *et al.*, 2004) :

- Les monocomplexes : $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$
- Les polycomplexes : $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles : $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Fe_2O_3
- Les polymères : $n\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_n(\text{OH})_{3n}$ (Eq. II.10)

Selon Mollah *et al.* (2004), ces composés polyhydroxymétalliques ont une grande affinité pour les particules dispersées, avec lesquelles ils réagissent (coagulation).

II-1-1-3 Configuration des électrodes

La figure 13 présente les différentes configurations électriques généralement rencontrées dans la littérature lors de l'application du procédé EC.

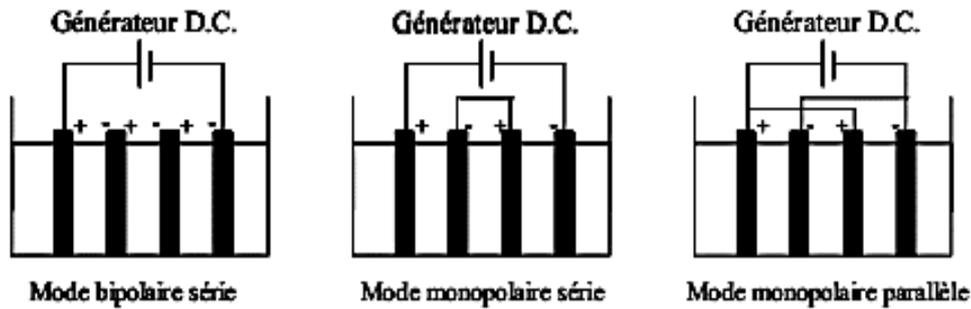


Figure 13: Différents modes de connections électrique pour une cellule d'électrocoagulation
Source (Tir, 2008)

Les différentes configurations dans un système peuvent être scindés globalement en configuration monopolaire (MP) et bipolaire (BP) (Mollah *et al.*, 2001). Si la configuration bipolaire est unique, dans un montage en configuration monopolaire, il existe deux possibilités. On a ainsi la configuration monopolaire parallèle (MP-P) ou la configuration monopolaire série (MP-S). Dans la configuration bipolaire série (BP-S) ou simplement bipolaire (BP), seules les électrodes disposées aux extrêmités sont branchées au générateur de courant électrique (Demirci *et al.*, 2015; Fayad, 2017). L'une à la borne positive et l'autre à la borne négative. Les électrodes intercalées ne sont pas connectées directement au générateur. Sous l'effet du champ électrique règnant au sein de la cellule électrolytique, elles se polarisent au passage du courant. Ces électrodes non-connectées présentent à la fois une face chargée positivement (anode) et une autre face chargée négativement (cathode). Elles possèdent donc deux pôles, d'où l'appellation bipolaire (BP). Cette configuration a l'avantage de nécessiter moins de fils de connexion, donc peu de raccords électriques car ici seules les électrodes situées aux extrêmités sont branchées comparativement à un montage monopolaire.

En configuration monopolaire série (MP-S), les électrodes intermédiaires sont connectées entre elles par paire comme le montre la figure 13. Suivant la direction du champ électrique, une face joue le rôle d'anode tandis que l'autre se comporte comme une cathode. Notons que la configuration MP-S se rapproche du point de vue électrique de la configuration bipolaire. Dans le cas de la configuration monopolaire parallèle (MP-P), chacune des électrodes est directement branchées au générateur en alternant les anodes et les cathodes. En configuration MP-S, chaque sous cellule (composée deux électrodes) est traversée par la même intensité alors qu'en parallèle cette intensité est divisée par le nombre de cellules. En fonction de configuration adoptée, l'intensité traversant chaque cellule ainsi que la tension à ses bornes peut être calculée à partir des formules présentées dans le tableau 4.

Tableau 4: Valeurs théoriques de l'intensité et de la tension suivant les modes de connexion (Tir, 2008)

Mode de connexion	Notation	Intensité par cellule	Tension par cellule
Monopolaire Série	MP-S	I	$\frac{U}{2n}$
Monopolaire Parallèle	MP-P	$\frac{I}{n-1}$	U
Bipolaire	BP	I	$\frac{U}{n-1}$

I : Intensité ; U : Tension et n : nombre de cellule

II-1-1-4 Géométrie des électrodes

Les électrodes utilisées dans le traitement par EC sont de géométrie et de dimension variable (bi ou tridimensionnelle) en fonction des contraintes techniques, de l'effet recherché ou encore de la forme du réacteur. Elles peuvent être statiques, dynamiques (rotatives), planes, circulaires, concentriques, rectangulaires, cylindriques, des lits fixes de billes sphériques, fils, tiges, tubes (Naje *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2013). Les électrodes peuvent être également pleines ou perforées pour améliorer l'hydrodynamisme et la turbulence au voisinage de celles-ci (Beauchesne, 2008). Les électrodes planes de géométrie rectangulaire apparaissent de loin comme les plus utilisées tant dans les travaux de recherche en laboratoire que dans les applications à l'échelle industrielle. Plusieurs raisons justifient le choix de cette géométrie pour les électrodes. En effet, comparées à des électrodes de géométrie plus complexes comme les électrodes concentriques par exemple, la confection des électrodes planes et rectangulaires apparaît plus aisée et moins coûteuse. De plus, l'entretien et le remplacement est plus commode. Enfin, leur usage donne des rendements épuratoires tout aussi satisfaisants (Beauchesne, 2008).

II-2 Paramètres influençant l'électrocoagulation

La performance épuratoire du procédé d'électrocoagulation dépend de plusieurs paramètres opératoires tels que la conductivité de la solution, la source de courant, l'intensité de courant, la vitesse d'agitation, la température, la concentration initiale de la solution, la distance inter-électrode, le pH initial de la solution.

II-2-1 Effet de la conductivité de la solution

La conductivité électrolytique de la solution à traiter est un paramètre déterminant de l'efficacité de l'EC. En effet, une solution faiblement conductrice entraîne une résistance du milieu plus importante (Hakizimana *et al.*, 2017). De ce fait, l'on est contraint d'imposer une tension plus élevée que prévue pour favoriser le passage du courant électrique. Or, l'application d'une tension élevée entraîne inévitablement une dépense énergétique accrue autrement dit, des coûts de traitement supplémentaires. Pour éviter d'imposer un voltage plus important l'on opte généralement pour l'ajout d'électrolyte (NaCl; KCl; NaBr; KI; Na₂SO₄; BaCl₂, etc.) afin d'augmenter la conductivité électrique de l'effluent à traiter (Kashefialasl *et al.*, 2005). Les électrolytes les plus utilisés sont le Na₂SO₄ et le NaCl. L'utilisation du NaCl présente plusieurs avantages. Il est non toxique et d'un coût modéré. Les ions chlorures en solution empêchent le dépôt des sels de calcium et de magnésium à la surface des électrodes en prévenant la formation d'un film passif (couche isolante) responsable de la baisse du rendement faradique (Chen, 2004; Pallier, 2008).

Par ailleurs, ils augmentent la dissolution des électrodes par des phénomènes de piqûres à leur surface (Gao *et al.*, 2010). Les ions chlorures peuvent en outre être oxydés pour donner des anions hypochlorites (ClO⁻) qui ont un pouvoir oxydant élevé (Bennajah, 2007; Kuokkanen, 2016). Ils contribuent ainsi à la désinfection des eaux. Aussi, l'ajout du sulfate de sodium (Na₂SO₄) tout en limitant la formation des composés organochlorés peut favoriser l'électro-génération d'agent oxydant tel que l'acide persulfurique (H₂SO₅) (Beauchesne, 2008). Il faut noter cependant qu'un surplus de sel en solution provoque non seulement une consommation anodique excessive et une dissolution irrégulière de celles-ci. Aussi, faut-il prendre en compte la nécessité de traiter à nouveau l'effluent final pour diminuer la salinité (Asselin, 2007).

II-2-2 Effet de la source d'alimentation

Les réacteurs d'électrocoagulation sont généralement alimentés par des sources de courant continu, mais le système peut également être alimenté par un générateur de courant alternatif (Brillas et Martínez-Huitle, 2015; Pi *et al.*, 2014; Vasudevan *et al.*, 2012a). En effet, l'alimentation de la cellule électrolytique par un générateur de courant continu peut occasionner à long terme une passivation anodique et une polarisation cathodique (Eyvaz *et al.*, 2014). Le passage du courant étant limitée par la formation d'une couche protectrice, il s'en suit une baisse de l'efficacité du traitement électrochimique. Ces désagréments peuvent être retardés par

l'inversion cyclique de la direction du flux électrique (anode-cathode) en courant alternatif. De manière pratique, on utilise un inverseur de polarité, relié au bloc d'alimentation pour retarder la dégradation des électrodes et leur assurer ainsi une plus grande longévité (Mollah *et al.*, 2004; Pi *et al.*, 2014).

II-2-3 Effet de l'intensité de courant

En permettant de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des anodes et le dégagement gazeux (H_2 ; O_2) au niveau des électrodes, l'intensité du courant imposée joue un rôle majeur en électrocoagulation (Asselin, 2007; Daneshvar *et al.*, 2006; Holt *et al.*, 2005; Zongo, 2009). En effet, l'imposition d'une faible intensité de courant conduit à la libération d'une faible quantité d'ions métalliques (Al^{3+} ; Fe^{2+}) par l'anode en solution et parallèlement à une faible quantité de bulles d'hydrogène à la cathode. Dans ces conditions, il est indispensable que la durée de traitement soit prolongée afin d'obtenir à l'issue du traitement un filtrat de meilleur qualité.

A contrario, l'imposition d'une intensité plus élevée conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation anodique ce qui permet de réduire le temps de traitement. En d'autres termes, la quantité d'ions métalliques libérée donc d'hydroxydes formée devient plus importante dans le milieu et les floccs plus volumineux. Mais en contrepartie, les électrodes sont consommées plus rapidement (perte de masse élevée) ainsi qu'une dépense énergétique plus importante. En outre, l'imposition d'une trop forte intensité risque d'entraîner une perte de l'énergie en chaleur dans le système (Chen, 2004). Il est donc nécessaire de rechercher un bon équilibre entre une dépense énergétique efficace et une consommation modérée des électrodes.

De plus, l'application d'une trop grande densité de courant provoque en générale la coalescence ou agrégation des bulles, ce qui réduit le pouvoir de flottation des particules agglomérées. En conséquence, la collecte des floccs en surface par raclage s'en trouve moins aisée. La densité de courant applicable au système dépend du type d'effluents à traiter, de la charge initiale de l'effluent, des conditions opératoires et de l'objectif poursuivi par l'opérateur en relation avec les normes de rejet existantes (Bayramoglu *et al.*, 2007; Daneshvar *et al.*, 2006).

II-2-4 Effet du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse correspond à l'intervalle de temps compris entre de la mise sous tension du générateur et son arrêt à la fin du traitement. Ce facteur est particulièrement important d'autant plus que pour une intensité de courant donnée, la quantité d'agents

coagulants disponible est fonction de la durée du traitement. Il est systématiquement pris en compte dans la plupart des études quand il s'agit d'étudier l'effet des facteurs sur la performance du procédé ou de déterminer les conditions optimales de traitement (Kabdaşlı *et al.*, 2012; Moussa *et al.*, 2017).

II-2-5 Effet du pH de l'effluent

Le pH initial de l'effluent à traiter est un facteur susceptible d'influencer grandement la performance du procédé d'électrocoagulation (Chen, 2004; Daneshvar *et al.*, 2004). En effet, le pH de l'eau brute peut avoir un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse (Chen, 2004). Ainsi, l'élimination de certains contaminants est favorable dans une gamme précise de pH, d'où la nécessité parfois d'ajuster le pH initial de la solution avant le traitement (Zhang *et al.*, 2016). Après traitement on note généralement une augmentation du pH du milieu (Pallier, 2008; Vik *et al.*, 1984). L'augmentation du pH post-traitement est principalement due à la formation des ions hydroxydes (OH^-) par réduction de la molécule d'eau à la cathode. L'augmentation du pH permet la précipitation des hydroxydes métalliques (Rajeshwar *et al.*, 1994).

Cependant, le pH de la solution peut baisser après traitement dans certaines conditions. En effet, les ions hydroxydes (OH^-) électro-générés peuvent par exemple être consommés par les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) lors de la formation ions aluminates $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution selon la réaction suivante :



L'effet du pH étant déterminant pour avoir un bon rendement épuratoire, il est donc judicieux de travailler dans une gamme de pH favorable à la formation des hydroxydes métalliques. Pour les hydroxydes d'aluminium cette gamme varie de 5,8 à 7,4 tandis que pour les hydroxydes de fer elle se situe entre 5,5 et 8 (Brillas et Martínez-Huitle, 2015).

II-2-6 Effet de la distance inter-électrode

Le choix de la distance inter-électrode ou « espace interpolaire » dans la conception d'une cellule électrolytique a un effet déterminant sur la performance du procédé EC. Ainsi, pour une intensité de courant constante délivrée par le générateur et une conductivité donnée, une augmentation continue de la distance entre les électrodes entraîne une résistance plus importante au sein de la cellule électrolytique (An *et al.*, 2017; Naje *et al.*, 2017). Il s'en suit

une augmentation de la consommation énergétique et de la température au détriment de l'efficacité du procédé. L'élévation de la température dans le milieu réactionnel peut s'expliquer par la dissipation de l'énergie par effet joule. D'où l'intérêt de privilégier un rapprochement maximal des électrodes pour réduire la chute ohmique et limiter la baisse de rendement énergétique.

Toutefois, le choix d'un espacement minimal doit tenir également compte de l'encrassement des électrodes avec le temps, donc de la difficulté à les nettoyer et surtout de la survenue de courts-circuits susceptibles d'endommager le système. La distance inter-électrode doit être par conséquent être optimisée afin de trouver le meilleur compromis assurant l'efficacité du traitement pour une consommation énergétique minimale (Secula *et al.*, 2011).

II-2-7 Effet de la température

L'effet de la température sur le procédé d'électrocoagulation n'a pas été suffisamment investigué comparativement aux autres facteurs depuis les premières applications de cette électro-technologie. Selon Chen, (2004) une hausse de la température jusqu'à environ 65°C améliore l'efficacité du traitement. Les travaux de Koren et Syversen, (1995) montrent que l'élévation de la température ne doit pas être trop importante au risque de changer l'interface gaz-liquide. En effet, une température élevée implique une production de bulles d'hydrogène de taille plus importante (expansion du gaz à haute température), ce qui augmente la vitesse de remontée et une diminution de l'accrochage des particules en suspension. Il faut noter par ailleurs, que l'augmentation de la température d'un point de vue thermodynamique participe à solubiliser les précipités d'hydroxyde métalliques ($M(OH)_n$) formés en solution et responsables de l'enlèvement des polluants par adsorption. Pour ce faire, le traitement s'effectue généralement à température ambiante.

II-2-8 Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation aide à maintenir l'homogénéité de l'effluent à traiter et évite la formation d'un gradient de concentration dans la cellule d'électrolyse (Khandegar et Saroha, 2013). En plus du champ électrique régnant entre les électrodes, l'agitation confère une vitesse aux particules électro-générées (Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; OH^-) favorisant ainsi d'une part leur rencontre mutuelle et d'autre part leur rencontre avec les polluants dissous ou en suspension dans le milieu. En effet, l'augmentation de la mobilité des ions générés grâce à la vitesse d'agitation

renforce le piégeage des polluants par les floccs fraîchement formés. Cependant, la solidité de ces agrégats peut être mise à mal par l'application d'une agitation trop élevée. Il en résulte une collision de ces floccs les uns avec les autres conduisant à leur destruction par cisaillement (Asselin, 2007). Cette destruction des floccs libère à nouveau dans la solution une partie des polluants préalablement captés par ceux-ci. Afin d'éviter leur rapide destruction une fois formés, il est nécessaire de rechercher la vitesse d'agitation limite à appliquer au cours du traitement.

II-2-9 Effet de la concentration initiale de l'effluent

L'efficacité de tout système d'épuration dépend en générale de la charge polluante qui lui est soumise. Ainsi, la performance du procédé EC dans l'élimination des polluants diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant pour une densité de courant et un temps d'électrolyse fixes. Cela est dû au fait que les coagulants formés *in-situ* ne peuvent réagir ou piéger qu'une certaine quantité de polluants (Moussa *et al.*, 2017; Naje *et al.*, 2017). Au-delà de cette capacité limite, il y a saturation des agents coagulants qui ne peuvent plus assurer leur rôle. Finalement, les polluants non éliminés restent en solution faute d'agents coagulants disponibles pour les piéger.

II-2-10 Effet des autres facteurs

D'autres facteurs peuvent également influencer l'efficacité et la qualité du traitement électrochimique. Ce sont :

- i) **L'état de la surface de l'électrode** : L'aspect rugueux, ou lisse des électrodes peut avoir une incidence sur la surtension de transfert ou d'activation. Ce paramètre étant essentiel pour se prononcer sur la performance d'une électrode quelconque. Cette surtension de transfert peut être assimilée au travail nécessaire pour extraire ou fixer les électrons de la surface des électrodes. Elle dépend de la nature du matériau d'électrode choisi (Asselin, 2007).
- ii) **La présence des ions compétiteurs** : Les ions sulfates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-), silicates (SiO_4^-) présents dans l'effluent peuvent entrer en compétition avec les polluants cibles et réduire l'efficacité du processus EC (Vasudevan *et al.*, 2012a; Zhi et Zhang, 2015).

II-3 Techniques de séparation solide-liquide

A la fin du traitement, la déstabilisation des colloïdes et leur rassemblement en flocs de taille suffisante permet de clarifier l'effluent ou la suspension. Par la suite, une séparation des phases solide (flocs) et liquide (surnageant) est nécessaire avant le rejet de l'effluent dans le milieu récepteur ou un traitement ultérieur de polissage. Pour ce faire, plusieurs techniques de séparation par des procédés mécaniques usuels sont envisageables. Ce sont principalement : la filtration, la centrifugation, la décantation (sédimentation) et la flottation (Larue, 2003). Parmi ces techniques, la décantation et la flottation ont lieu naturellement au cours de l'EC.

II-3-1 Décantation

Une séparation simple est réalisable dans un décanteur sous l'effet de la gravité. Les particules solides plus denses que l'eau se concentrent (épaississement) au bas du décanteur, tandis qu'à la surface, la phase liquide épurée est récupérable par simple déversement. Il est intéressant de noter que les flocs produits au cours du procédé d'électrocoagulation diffèrent physiquement de ceux obtenus par coagulation chimique. En effet, de nombreux travaux montrent que les flocs (boues) obtenues après électrocoagulation sont plus larges, plus denses et résistent mieux au cisaillement que celles issues d'un traitement chimique par ajout de sels métalliques (FeCl_3 ; Al_2SO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; AlCl_3) (Lee et Gagnon, 2016). En effet, ces boues sont moins hydratées. De ce fait, elles présentent une siccité plus accrue (Asselin, 2007; Kombila, 2013). Ces caractéristiques confèrent aux flocs une vitesse de sédimentation plus élevée tout en favorisant également la compacité des boues. Ainsi, il y a moins de boues à gérer, ce qui réduit la fréquence de vidange dans le système. Conjointement à la séparation par décantation a lieu la flottation des particules solides.

II-3-2 Flottation

La formation des bulles ou microbulles de gaz à la cathode (H_2) et à l'anode (O_2) est un phénomène inhérent au processus d'électrocoagulation. Ces bulles permettent une séparation solide-liquide par flottation. On parle d'électro-flottation (EF) car les gaz (H_2 ; O_2) sont ici générés *in-situ* au cours de l'EC grâce à l'électrolyse de l'eau par des réactions d'oxydo-réduction (Tir, 2008). Cette flottation s'effectue lorsque les bulles formées à la surface des électrodes entrent en contact avec les polluants et les agrégats en solution sur lesquels elles se fixent. La force d'ascension des bulles est suffisamment grande pour entraîner les particules solides auxquelles elles se sont fixées vers la surface. Une fois remontées à la surface, les

impuretés solides emprisonnées dans l'écume peuvent être récupérées à l'aide de dispositifs de raclage mécanique. L'EF a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous ce qui améliore la performance du procédé (Tir, 2008). La dimension des bulles de H₂ produites varie de 10 et 100 μm selon les conditions opératoires (Essadki *et al.*, 2009; Holt *et al.*, 2005). Ces bulles présentent une grande surface volumique, ce qui augmente les possibilités de contact avec les particules solides.

II-4 Théorie de l'électrolyse

L'électrolyse est le processus au cours duquel des réactions chimiques se produisent sous l'effet du courant électrique. Ces réactions chimiques dépendent de la nature du solvant, du matériau d'électrode utilisé et des substances présentes en solution. L'électrolyse d'une solution aqueuse provoque trois effets principaux à savoir (Bensaïd, 2009; Tir, 2008):

- **L'effet joule** : Il s'agit de l'échauffement d'une solution de résistance non nulle suite au passage du courant électrique.
- **L'effet Hittorf** : Il consiste en un transport de matière d'une électrode donnée vers une autre.
- **L'effet Faraday** : Il s'observe lorsqu'une réaction électrochimique se produit à l'interface solution-électrode.

Deux conditions doivent être remplies pour qu'une réaction électrochimique soit thermodynamiquement possible :

- Le potentiel U_A de l'anode doit être supérieur au potentiel d'équilibre électrochimique $U_{A(éq)}$ du couple rédox considéré.
- Le potentiel U_C de la cathode doit être inférieur au potentiel d'équilibre électrochimique $U_{C(éq)}$ du couple rédox mise en jeu.
- Lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule électrolytique, le potentiel d'équilibre électrochimique (potentiel de repos) est donné par la formule de Nernst:

$$U_{éq}^0 = U_{Red/Ox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{R. II.1})$$

Où $U_{\text{Red/Ox}}^0$ est le potentiel électrochimique standard du couple oxydo-réducteur, $[\text{Red}]$, la concentration en réducteur dans la solution, $[\text{Ox}]$ la concentration en oxydant et n la quantité d'électrons mise en jeu au cours de la réaction d'oxydoréduction suivante :



II-4-1 Loi de Faraday

La loi de Faraday est utilisée pour calculer la quantité théorique de matériel perdue par une électrode lors de l'électrolyse (Van Genuchten *et al.*, 2017). En effet, lorsqu'un courant continu d'intensité I constante circule entre les électrodes pendant une durée t , la perte de masse anodique (m) peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$m = \frac{I.t.M}{nF} \quad (\text{R. II.2})$$

Où F la constante de Faraday vaut $96\,500 \text{ C. mol}^{-1}$ et M la masse molaire du matériau d'électrode.

II-4-2 Etapes d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique se déroule en plusieurs étapes. Chacune de ces différentes étapes est susceptible d'influencer la vitesse globale du processus. Ces différentes étapes sont illustrées à travers la figure 14. La vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière (migration), de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode (Drogui *et al.*, 2007; Tir, 2008). Le transfert de matière consiste en un transport de l'espèce chimique A en solution jusqu'à la surface de l'électrode où A est transformée en B par transfert de charge. Une fois transformée, l'espèce B est transportée de l'interface électrode-solution vers le cœur de la solution. A chacune des étapes est associée une surtension. La somme des surtensions correspondant alors à la réaction électrochimique globale.

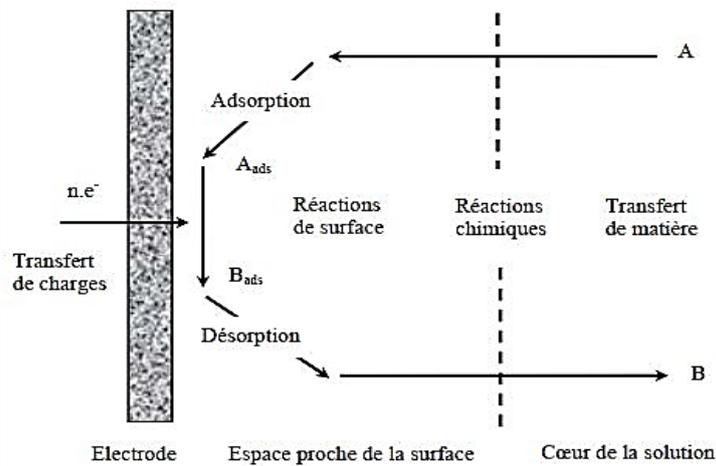


Figure 14: Différentes étapes d'une réaction électrochimique (Tir, 2008)

II-4-3 Rendement faradique et rendement énergétique

Le rendement faradique ou coulombique (ϕ_c) de production d'une espèce au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité servant réellement à produire l'espèce pendant un temps t donné sur la quantité totale d'électricité traversant la cellule pendant le même temps (Bensaïd, 2009).

$$\phi_c = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t} \quad (\text{R. II.3})$$

Le rendement énergétique (RE) découle directement du rendement faradique. Il s'obtient en faisant le rapport de l'énergie théorique disponible sur l'énergie totale réellement consommée au cours de l'électrolyse (R. II.4).

$$\text{RE} = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot E_{\text{Eq}}}{I_{\text{consommée}} \cdot E_{\text{App}}} \quad (\text{R. II.4})$$

Dans cette formule la grandeur E_{Eq} représente le potentiel d'équilibre ($E_{\text{Eq}} = E_0$ (anode) $-E_0$ (cathode)) avec E_0 correspondant aux potentiels d'abandon des électrodes ($i = 0$). Quant à E_{App} il représente la tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur. Le rapport $E_{\text{Eq}}/E_{\text{App}}$ dans la formule du RE représente le rendement des tensions noté RT. On peut aussi écrire le rendement énergétique comme $\text{RE} = \phi_c \cdot \text{RT}$.

II-4-4 Consommation énergétique

Connaissant la différence de potentiel U entre les électrodes, l'énergie consommée (E) par unité de volume (V) en un temps d'électrolyse (t) donné peut être calculée à l'aide de la formule suivante (Segura *et al.*, 2017) :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad (\text{R. II.5})$$

En raison du coût relativement élevé de l'électricité en particulier celui du kilowattheure (kWh), la réduction de la consommation énergétique est une des conditions *sine qua non* pour l'application et la viabilité de l'EC à l'échelle industrielle. Il existe plusieurs moyens pour limiter la consommation énergétique. Celle-ci peut être réduite par exemple en agissant sur la chute ohmique IR . La chute ohmique IR est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité (Chen, 2004). Pour des électrodes planes, elle peut s'écrire comme suit :

$$U_{\Omega} = IR = \frac{I.d}{A.k} \quad (\text{R. II.6})$$

Où le terme U_{Ω} désigne le voltage dû à la résistance électrique de l'électrolyte ou chute ohmique, I représente l'intensité imposée (A), d la distance entre les électrodes (cm), A la surface active de l'électrode (cm^2) et k la conductivité de la solution (S.cm^{-1}). L'équation (R. II.6) montre que pour une intensité donnée, la valeur de IR peut être réduite soit en rapprochant les électrodes, soit en augmentant leur surface active ou encore en augmentant la conductivité de la solution. L'emploi d'un bon conducteur électrique comme matériau d'électrode permet par ailleurs de faire baisser les surtensions aux électrodes.

II-4-5 Avantages et inconvénients de l'EC

II-4-5-1 Avantages de l'EC

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé classique de coagulation-floculation (CF). Parmi les arguments en faveur de l'EC on peut citer:

- ✓ la possibilité de traiter directement l'effluent sans ajout de réactifs chimiques pour une eau conductrice. Cela permet de réduire la quantité de boues produite et d'éviter les contraintes inhérentes au stockage et à la manutention des réactifs chimiques (Moussa *et al.*, 2017) ;

- ✓ l'EC permet de neutraliser les matières colloïdales très fines difficilement éliminées par procédé CF ;
- ✓ les boues obtenues après EC sont plus denses et moins hydrophiles comparativement à celles issues d'un traitement par CF. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée, plus rapide et diminue considérablement le volume des boues à gérer (Larue *et al.*, 2003) ;
- ✓ l'EC permet la désinfection des eaux en éliminant les agents pathogènes tels que les bactéries, les microbes et les virus grâce au champ électrique régnant entre les électrodes (Brillas et Martínez-Huitle, 2015) ;
- ✓ l'amélioration de la biodégradabilité des effluents traités par EC. Ainsi la charge organique résiduelle pourra plus facilement être éliminée par voie biologique (Dia *et al.*, 2017) ;
- ✓ le gain d'espace en raison de la compacité des équipements (faible emprise au sol) ;
- ✓ la possibilité d'automatiser le système et de l'intégrer dans les filières de traitement déjà existantes (Fayad, 2017).

II-4-5-2 Inconvénients de l'EC

Malgré ces avantages considérables, l'EC présente néanmoins quelques inconvénients qui méritent d'être relevés. Ce sont principalement :

- ✓ l'effluent à traiter doit être suffisamment conducteur pour faciliter le passage du courant électrique lors de la réaction d'électrolyse auquel cas, l'ajout de réactifs chimiques pour relever la conductivité devient indispensable (Holt *et al.*, 2005; Mollah *et al.*, 2004) ;
- ✓ une forte teneur en ions calcium (Ca^{2+}) et hydrogénocarbonate (HCO_3^-) provoque l'apparition d'un dépôt de tartre (encrassement) au niveau de la cathode. Cela conduit à une augmentation de la résistance électrique d'où une consommation énergétique plus élevée. (Mollah *et al.*, 2004; Pi *et al.*, 2014) ;
- ✓ les électrodes sont consommées au cours du temps ;
- ✓ l'accès et le coût parfois exorbitant de l'électricité dans certaines localités peut être un frein à l'application de l'EC là où les procédés de traitement biologiques nécessitent généralement peu d'investissement (Mook *et al.*, 2014; Valero *et al.*, 2010).

II-5 Application de l'EC au traitement des effluents d'industrie textile

De nombreux travaux dans la littérature sont rapportés sur le traitement des effluents textiles par EC tant à partir de solutions synthétiques de colorants qu'à partir de matrices réelles. Ainsi, l'élimination du colorant Direct Red 81 à l'aide d'électrodes en aluminium a été étudié

par Aoudjehane *et al.* (2010). Un taux d'élimination de 98% a été atteint en fixant le pH à 6, la densité de courant à $1,875 \text{ mA/cm}^2$, avec un espacement des électrodes de 1,5 cm et en utilisant NaCl comme électrolyte. Kim *et al.* (2002) se sont intéressés à l'élimination des colorants dispersés et réactifs. Les résultats obtenus ont montré une meilleure élimination des colorants dispersés (99,6 %) par rapport aux colorants réactifs (90 %) dans les conditions opératoires suivantes : une densité de courant de $4,45 \text{ mA/cm}^2$, sept paires d'électrodes en aluminium disposées à 1 cm d'intervalle avec un débit 100 mL/min en y ajoutant 1000 mg/L de NaCl. Les meilleurs résultats obtenus avec les colorants dispersés seraient liés à une meilleure affinité de ces derniers vis-à-vis des agents coagulants.

Appliquant le procédé EC au traitement des eaux usées textiles, Zaroual *et al.* (2006) ont réussi à éliminer 100 % de la couleur et 84 % de la DCO en moins de 3 minutes d'électrolyse à l'aide d'électrodes en fer. L'étude de la décoloration de la Tartrazine (colorant azoïque jaune) a été entreprise par Modirshahla *et al.* (2007) en utilisant des électrodes en aluminium et en fer montées en configuration monopolaire et bipolaire. Le taux de décoloration était de 100 % tandis que le pourcentage d'élimination de la DCO s'élevait à 90 %. Ces résultats ont été obtenus avec une concentration d'électrolyte de 400 mg /L de NaCl, à pH 5,78, pour un temps d'électrolyse de 6 minutes sous une densité de courant de 120 A/m^2 et un espacement inter-électrode de 1,5 cm. Il faut noter ici que la configuration monopolaire série s'est avérée plus efficace que la configuration bipolaire, avec des électrodes en aluminium utilisées comme anodes sacrificielles. Körbahti et Tanyolaç, (2008) se sont servi d'un réacteur tubulaire continu pour le traitement des eaux usées textiles présentant une DCO initiale de 3500 mg O_2 /L. Ils ont pu éliminer 53,5 % de la DCO initiale et 99,3 % de la couleur après 3 heures de traitement avec une concentration d'électrolyte de 25 g/L et une densité de courant de $123,97 \text{ mA/cm}^2$. L'étude de l'élimination du colorant CI Acid Yellow 23 a été réalisée par Daneshvar *et al.* (2006) en utilisant des électrodes en fer. Les auteurs ont noté respectivement 98 % d'élimination de la couleur et 69 % pour la DCO avec un pH de 6 durant 5 minutes d'électrolyse et une densité de courant égale à $112,5 \text{ A/m}^2$. Les travaux de Ahangarnokolaei *et al.* (2018) sur l'élimination de l'Acid Brown 14 par EC ont révélé que les électrodes en aluminium sont plus performantes que celles en fer. Dans cette étude, les conditions optimales ont été déterminées en tenant compte de l'énergie consommée. D'après les résultats fournis, pour atteindre des taux d'élimination de 91 % et 87 % respectivement pour la couleur et la DCO, il faut ajouter 0,5 g /L de NaCl, fixer le pH de la solution à 6,4 et appliquer une tension électrique de 2 V. Le tableau 5 présente les conditions optimales d'élimination de plusieurs colorants ainsi que les taux de décoloration obtenus à l'issue du traitement par procédé EC.

Tableau 5: Quelques conditions optimales et résultats d'élimination des colorants par procédé électrochimique d'électrocoagulation (EC)

Colorants	Densité de courant	Temps (min)	Anode-Cathode	Concentration en colorant (mg/L)	pH	Taux de décoloration (%)	Références
Acid black 52	40 A/m ²	90	Al-Al	200	5	92	(Pajootan <i>et al.</i> , 2012)
Acid yellow 220						94	
Acid Reactive	4 mA/cm ²	120	Fe-Gr*		7	95	(Körbahti et Tanyolaç, 2008)
Disperse	20,8 mA/cm ²	90	Al-Al	100	8	95	(Merzouk <i>et al.</i> , 2011a)
Indigo carmine	54,45 mA/cm ²	120	Fe-Fe	50	5	99	(Secula <i>et al.</i> , 2011)
Direct red 81	1,875 mA/cm ²	60	Al-Al	50	5-9	98	(Aoudjehane <i>et al.</i> , 2010)
Crystal violet	28 A/m ²	90	Fe-Fe	200	5	96	(Durango-Usuga <i>et al.</i> , 2010)
			Al-Al		8	98	
Remazol red 3B	15 mA/cm ²	90	Fe-Fe	50	6	97	(Kobyta <i>et al.</i> , 2010)
Reactive blue 140	40 A/m ²	-	Fe-Fe	100	9	97	(Phalakornkule <i>et al.</i> , 2010a)
Direct red 1			Al-Al			> 95	
Orange II	160 A/m ²	90	Al-Al	10	7	94	(Mollah <i>et al.</i> , 2010)
Direct red 23	30 A/m ²	80	Fe-Fe	50	-	> 94	(Phalakornkule <i>et al.</i> , 2010)
			Al-Al				
Levafix blue CA	35,5 mA/cm ²	90	Fe-Fe	120	11	96	(Körbahti et Tanyolaç, 2008)
Basic red 46	80 A/m ²	120	Fe-Fe			98	(Daneshvar <i>et al.</i> , 2006)
Basic blue 3							
Methylene blue,	16,1 mA/cm ²	90	Fe-Fe	200	6	95	(Golder <i>et al.</i> , 2005)
Eosin yellowish					8	75	
Orange II	155 mA/cm ²	-	Fe-Fe	50	7	98	(Chafi <i>et al.</i> , 2011)

*Gr : graphite

II-6 Adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

Plusieurs méthodes de valorisation des boues après traitement par EC existent dans la littérature. La caractérisation de ces boues montre qu'elles sont constituées principalement d'hydroxydes métalliques. Or, ces hydroxydes métalliques électrogénérés jouent un rôle fondamental dans le mécanisme d'élimination des polluants par EC. De récents travaux dans la littérature montrent en outre qu'ils peuvent être préparés par réaction électrochimique selon des protocoles bien définis et utilisés ensuite pour l'élimination des polluants par adsorption.

II-6-1 Caractérisation des boues d'électrocoagulation

Plusieurs méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Mössbauer, la spectroscopie d'émission plasma atomique à couplage inductif (ICP-AES), la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) ont servi à la caractérisation des boues d'EC. La caractérisation physico-chimique de ces boues montre qu'elles sont constituées d'une multitude de métaux comme le fer, l'aluminium, le manganèse, le titane, le cuivre, le zinc, le nickel, le strontium, le vanadium, le chrome, l'arsenic, le zirconium, le mercure, le cadmium, le nobélium, le gallium, etc. (Adyel *et al.*, 2012; Tremblay *et al.*, 2008).

Cette diversité de métaux présent dans les résidus métalliques d'EC peut s'expliquer par la nature des électrodes qui sont généralement des alliages métalliques. Parmi ces différents métaux, le fer et l'aluminium apparaissent souvent majoritaires en raison de leur disponibilité, leur efficacité et leur coût relativement accessible. En revanche, les autres métaux présents dans les boues sont en proportion beaucoup plus faible, voire à l'état de traces.

Les métaux présents dans ces boues d'EC se présentent généralement sous forme complexée donnant lieu par ailleurs à une variété d'oxyhydroxydes (oxydes et hydroxydes) métalliques. Les principaux oxyhydroxydes de fer répertoriés dans la littérature sont: la bernalite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$); la goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$); la magnétite (Fe_3O_4); la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); l'akaganéite ($\beta\text{-FeO}(\text{OH})$); la feroxyhite ($\delta\text{-FeO}(\text{OH})$); la wüstite (FeO); etc. Quant aux oxyhydroxydes d'aluminium on retrouve entre autres: l'alumine (Al_2O_3); la gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$); la bœhmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$); la bayerite ($(\text{Al}(\text{OH})_3)$); la diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$); la mansfieldite ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); la grumantite ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

etc (García-Gómez *et al.*, 2016; Gomes *et al.*, 2007; Zidane *et al.*, 2014, 2008). Ces composés jouent un rôle essentiel dans le mécanisme d'élimination des polluants de par leurs capacités d'adsorption et de complexation. Au regard de leur composition physico-chimique, plusieurs voies de valorisation alternatives ont été entreprises.

II-6-2 Valorisation des boues d'électrocoagulation

Le traitement par EC génère des boues d'hydroxydes métalliques qui peuvent se révéler potentiellement toxiques voire dangereux pour l'environnement. Cette toxicité provient de la présence de contaminants chimiques, de microorganismes pathogènes et de la persistance d'odeurs malodorantes en raison de l'activité microbienne (Tremblay *et al.*, 2008). Les méthodes de gestion des boues généralement retenues sont l'incinération, l'enfouissement et la mise en décharge.

Toutes ces méthodes présentent des risques potentiels de (re)contamination du sol, des eaux de surface et/ou de la nappe phréatique par des phénomènes de lixiviation et des risques dégradation du paysage urbain (Barrera-Díaz *et al.*, 2011; Sharma et Joshi, 2016). Face à cela, une gestion durable autrement dit, une valorisation efficiente, écologique et économiquement rentable des boues d'EC doit être privilégiée. Force est de constater qu'à l'heure actuelle relativement peu d'études s'intéressent à la recherche sur des techniques et filières de valorisation des boues d'EC.

Cependant, certains travaux récents mettent en lumière quelques possibilités de valorisation principalement axées sur l'incorporation de ces boues de traitement dans la fabrication des matériaux de construction et leur utilisation comme fertilisant en agriculture.

Au Bangladesh, une étude sur la réutilisation des boues d'hydroxyde métalliques électrocoagulées (EMHS) de l'industrie textile dans la fabrication de briques de construction a été menée (Adyel *et al.*, 2012). Dans l'optique de minimiser l'impact environnemental de ces boues, les chercheurs ont entrepris de les utiliser comme substitut partiel de l'argile dans la fabrication de matériaux composite de construction. Ainsi, différents lots de briques de construction ont été préparés en utilisant jusqu'à 50 % de EMHS avec de l'argile. Les tests de perte de poids, de résistance à la compression et d'adsorption d'eau se sont avérés positifs démontrant ainsi la possibilité d'un recyclage des boues d'EC dans les matériaux de construction.

Le recyclage des boues provenant du traitement des effluents de distillerie par EC a été entrepris en Inde (Sharma et Joshi, 2016). Ce travail a permis de montrer que les boues d'EC

peuvent se substituer partiellement au ciment dans les matériaux de construction. Les expériences menées pour trouver la combinaison optimale de ciment avec les boues d'EC indiquent que le ciment obtenu par stabilisation/solidification en incorporant les boues dans la matrice est une solution efficace. L'analyse thermogravimétrique a montré que ces boues contiennent jusqu'à 40 % de matières organiques. En mélangeant ces boues d'EC avec le ciment jusqu'à 7,5 %, la stabilité thermique du mélange n'est pas affectée de manière significative.

Aux Etats-Unis, une étude menée sur les boues issues du traitement du lisier de porc par EC a montré que ces dernières sont riches en nutriments avec des ratio azote-phosphore (N/P) de l'ordre de 0,53 à 0,78 (Zhang *et al.*, 2016). Ces boues peuvent concentrer entre 70 et 90 % de phosphore. Or, la présence de ces nutriments est essentielle pour disposer d'engrais de qualité. Ces boues d'EC constituent donc une alternative viable et économique aux engrais chimiques dont l'utilisation intensive dans les exploitations agricoles américaines peut nuire à l'environnement. Ces travaux démontrent bien que loin d'être considérés comme des déchets de traitement, les boues d'EC peuvent être recyclés en intrants agricoles.

II-6-3 Synthèse d'hydroxydes métalliques par réaction électrochimique

Outre son efficacité dans le traitement des eaux, le procédé électrochimique d'EC peut servir à synthétiser des matériaux inorganiques qui pourront ensuite servir à éliminer des polluants. L'analyse des données de la littérature sur le sujet montre que les protocoles de synthèse des adsorbants adoptés sont dans la plupart des cas assez similaires (Golder *et al.*, 2006a; Zaidi *et al.*, 2016; Zidane *et al.*, 2014). Après électrolyse, les résidus métalliques formés sont séparés de la phase liquide par sédimentation avec éventuellement une étape supplémentaire de centrifugation. Une fois séparés de la phase liquide, les composés obtenus sont séchés généralement à 105 °C et éventuellement broyés en fonction de la granulométrie recherchée. Généralement les matériaux sont préparés en utilisant des électrodes de fer ou d'aluminium.

Cependant, d'autres composés tout aussi indispensables dans le traitement des eaux tels que des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) ont pu être préparés en utilisant des électrodes sacrificielles en titane (Shon *et al.*, 2010). Plusieurs variables opératoires telles que le pH, la vitesse d'agitation, la densité de courant, la charge organique initiale, et la conductivité ionique ont d'abord été optimisés pour produire des matières recyclables (boues à base de Ti). Les boues ont subi par la suite un traitement thermique à 600°C afin d'obtenir le photocatalyseur TiO_2 . L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le TiO_2 préparé par

procédé EC dans les conditions optimales était principalement de structure anatase. Les résultats obtenus ont montré que le photocatalyseur synthétisé par procédé EC possède une surface spécifique supérieure ($S_{\text{BET}} = 136,4 \text{ m}^2/\text{g}$) à celle disponible dans le commerce et largement utilisé en photocatalyse (Degussa P-25 TiO_2 ; $S_{\text{BET}} = 42,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Enfin, les tests de photodégradation menés sur la molécule d'acétaldéhyde (CH_3CHO) ont montré une bonne activité photocatalytique du TiO_2 préparé par EC avec un taux de dégradation de 91,7 %.

Une des différences dans les protocoles élaborés pour la synthèse des adsorbants réside dans la nature de l'électrolyte utilisée (Gopi *et al.*, 2016; Manrique-Julio *et al.*, 2016). En effet, le choix de l'électrolyte influence la composition des boues obtenues étant donné que les ions dont ils sont constitués précipitent avec les floccs d'hydroxydes métalliques. La préparation d'adsorbant en utilisant des électrodes d'aluminium pour l'élimination des phosphates en solution aqueuse est une illustration parfaite de l'importance de la nature de l'électrolyte support utilisé. En effet, l'utilisation d'une solution basique de sulfate de chrome ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) comme électrolyte a entraîné la formation de précipités d'hydroxydes de chrome ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) qui ont été par la suite convertis en oxyde de chrome (Cr_2O_3) après traitement thermique à 600°C (Golder *et al.*, 2006b).

Des polluants de natures diverses ont pu être éliminés par les composés préparés par EC. Au nombre de ceux-ci figurent des polluants inorganiques tels que le cadmium, l'arsenic et le fluor éliminés à des taux respectifs de 80,9 % ; 96,76 % et plus de 97 %. Plusieurs autres polluants organiques tels que les surfactants (N-cétylpyridinium; dodecylsulfate), les composés phénoliques, les phosphates, les résidus pharmaceutiques (doxycycline) et divers colorants (Trypan Blue; Bomaplex Red; Rouge Congo) ont ainsi été traités par des composés préparés par EC (Molano-Mendoza *et al.*, 2018; Moradi *et al.*, 2016; Oulebsir *et al.*, 2017; Zaidi *et al.*, 2016; Zidane *et al.*, 2012, 2008). Le tableau 6 résume les protocoles de préparation, les caractéristiques physico-chimiques réalisées et les taux d'élimination obtenus lors des tests d'adsorption.

Tableau 6: Conditions de synthèse, caractérisation physico-chimique et performances des adsorbants préparés par électrocoagulation

Electrodes	Electrolyte	Conditions de Préparation	Caractérisation	Polluants	Résultats	Auteurs
Al/Al	Cr(OH)SO ₄	Séchage :103-105°C Broyage ; Calcination (600°C ;3H)	Oxyde d'Al ; Oxyde de Cr (Cr ₂ O ₃); Al (37,8%); Cr (38,4%) pH _{pzc} = 6,35	Phosphates (PO ₄ ³⁻) 20-60 mg/L	> 90%	(Golder <i>et al.</i> , 2006b)
Al/Al	Cr(OH)SO ₄	Séchage : 103-105°C (12H) ; Broyage ;	pH _{pzc} = 6,75; 60,89 µm; Al (14,27%) ; Cr (14,5%)	Rouge Congo (DR 28) 100-300 mg/L	99%	(Golder <i>et al.</i> , 2006a)
Fe/Fe Al/Al	NaCl (10 ⁻² M) pH = 7	Séchage (< 50°C) N ₁ (100% Al - 0% Fe) N ₂ (75% Al - 25% Fe) N ₃ (50% Al - 50% Fe) N ₄ (25% Al - 75% Fe) N ₅ (0% Al - 100% Fe)	Magnétite (Fe ₃ O ₄) ; Bayerite Al(OH) ₃ ; MgAl _{0,2} Fe _{1,8} O ₄	Phénol; Cd ; Acide Oxalique; Trypan Blue (8,73 mg/L)	DCO: 51,9- 68,8%; Cd: 67,8-80,9% Trypan Bleu: 97-99%	(Zidane <i>et al.</i> , 2014)
Al/Al	S ₁ (NaOH 7,510 ⁻³ M); S ₂ (NaCl 10 ⁻² M) ; S ₃ (S ₁ + S ₂)	12V; 300 min; Décantation : (24H) Séchage :105°C (24H)	C ₁ : Al(OH) ₃ (Bayerite; Gibbsite; Norstrandite) C ₂ et C ₃ (Al ₄₅ O ₄₅ (OH) ₄₅ Cl; AlCl(OH) ₂ . 2H ₂ O)	Red 14 (50 mg/L)	C ₁ : 65,9 % C ₂ : 96,4 % C ₃ : 77,8 %	(Zidane <i>et al.</i> , 2008)
Al/Al	Eau géothermale	Calcination : 500°C (4H) ; Séchage :105°C (2H)	—	Bomaplex Red CR-L (50 mg/L)	> 99 %	(Yilmaz <i>et al.</i> , 2011)

Tableau 6 : Conditions de synthèse, caractéristiques physico-chimiques et performances des adsorbants préparés par électrocoagulation (Suite)

Electrode	Electrolyte	Conditions de Préparation	Caractérisation	Polluants	Résultats	Auteurs
Fe/Fe ; Al/Al	NaCl (10^{-2} M)	12V; Séchage: $\leq 50^{\circ}\text{C}$; Granulométrie: 1-80 μm ; A1(électrode Al) ; F1(électrode Fe); F4 (électrode Al et Fe)	Bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Magnétite (Fe_3O_4) ; Lépido-crocite ($\gamma -$ $\text{FeO}(\text{OH})$) ; Goethite ($\alpha -$ $\text{FeO}(\text{OH})$) ; Al : 86-87%	Trypan Blue (3,75 mg/L)	DCO: 94-99%; A1 (98%); F1 (93%)	(Zidane <i>et al.</i> , 2012)
Al/Al	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,7A-2H; Décantation: 24H; Séchage: 105°C -24H	$\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,35$; Al (39,4%); O (35,9%); Cl (13,4%). Bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Alumine (Al_2O_3 ; $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\beta -$ Al_2O_3 ; $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$); Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$);	Doxycycline Hyclate (DCH) : 5-190 mg/L	73%	(Zaidi <i>et al.</i> , 2016)
Al/Al	SiO_2 (49,63 $\pm 1,8$ mg)	Séchage : 103-105 $^{\circ}\text{C}$ (12H) ; Granulométrie : 0,4018 mm ; $\leq 0,1$ mm	$\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,2$; Al (32,18%); Ca (0,39%) ; Fe (0,08%); K (0,03%); Mg (0,49%); Na (0,23%); Si (0,07%); $\text{S}_{\text{BET}} = 350,190 \text{ m}^2/\text{g}$; Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$); Grumantite ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$)	Arsenic: As (25-500 $\mu\text{g}/\text{L}$); Fluor: (1,5-10 mg/L)	F: 43,19-59,85%; As: 90-96,76%	(García- Gómez <i>et al.</i> , 2016)
Al/Al	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)\text{HCO}_2$; $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	1A-3H ; Séchage : 105°C (24) ; Granulométrie : ≤ 3 nm	Boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) ; Bayerite ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$);	Fluor (F): 10 mg/L	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 99,5 %; $(\text{NH}_4)\text{HCO}_2$: 98,5%; $(\text{NH}_4)\text{Cl}$: 97,3 %	(Tchomgui- Kamga <i>et al.</i> , 2013)

Tableau 6 : Conditions de synthèse, caractérisation physico-chimique et performances des adsorbants préparés par électrocoagulation (Suite et fin)

Electrode	Electrolyte	Conditions de Préparation	Caractérisation	Polluants	Résultats	Auteurs
Al/Al	Na ₂ HPO ₄ ; NaH ₂ PO ₄ (0,1M); Na ₃ PO ₄	0,2A-10H; Séchage: 105 °C	Boehmite (AlO(OH)); Bayerite (Al(OH) ₃); Norstrandite	N-Cétylpyridinium (CP ⁺); 0,5-1 mM	80 %	(Fililissa <i>et al.</i> , 2016)
Al/Al	NaCl (0,1M)	1A-5H; Séchage: 105 °C	pH _{pzc} = 8; Boehmite(AlO(OH)); Bayerite (Al(OH) ₃); S _{BET} = 217 m ² /g	Dodecylsulfate (DS) : 4-12 mM	q _e : 0,86 mmol/g	(Fililissa <i>et al.</i> , 2013)
Ti/Ti	Solution synthétique d'eau usée (SWW)	8,3 mA/cm ² ; pH=4 ; 700 tours/min ; Calcination : 600°C	S _{BET} = 136,4 m ² /g ; C (9,97%); O (66,68%); P (0,88%); Ti (21,28%); Anatase	Acétaldéhyde : 2000 mg/L	91,7%	(Shon <i>et al.</i> , 2010)

Conclusion partielle

Le procédé EC est efficace pour traiter les effluents d'industrie textiles. Ce procédé est fondé sur la production *in situ* d'agents coagulants capables de déstabiliser et de piéger les polluants en milieu aqueux. Les polluants adsorbés à la surface des floccs d'hydroxydes métalliques sont éliminés simultanément par décantation et par électro-flottation. L'efficacité du procédé dépend des paramètres tels que l'intensité de courant, la conductivité, la distance inter-électrode, le type de configuration, temps d'électrolyse, pH de l'effluent, concentration de l'effluent, la vitesse d'agitation, etc.). Les phénomènes qui ont lieu au cours de l'EC peuvent être expliqués par la théorie de l'électrolyse. Ainsi, la perte de masse anodique, par exemple peut être prédite par la loi de Faraday.

Le traitement par EC s'accompagne d'une production de boues constituées principalement d'hydroxydes métalliques. Ces boues représentent des produits à haute valeur ajoutée dans la mesure où plusieurs travaux dans la littérature ont démontré qu'elles peuvent être valorisées comme matériaux de construction dans le secteur du bâtiment après stabilisation. De plus, elles peuvent être employées en tant qu'engrais dans le domaine agricole dès lors qu'elles sont riches en nutriments tels que l'azote (N), le phosphore (P) ou le potassium (K). Parallèlement à ces voies de valorisation, des matériaux adsorbants ont été synthétisés par réaction électrochimique selon des protocoles spécifiques. Les caractérisations physico-chimiques effectuées montrent que la composition et la structure de ces matériaux dépendent des protocoles suivis en particulier du type d'électrode et de l'électrolyte utilisés pour la préparation. Par ailleurs, les résultats obtenus à l'issue des différents tests d'adsorption indiquent que ces matériaux synthétisés sont capables d'éliminer efficacement les polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux. Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité des procédés de traitement étudiés, le recours à la modélisation s'avère utile.

Chapitre III : Modélisation du traitement des effluents aqueux d'industries textiles

Face à la complexité des phénomènes physico-chimiques étudiés, le développement de modèles mathématiques capables de simuler les différents résultats observés se présente à l'heure actuelle comme une nécessité. Ainsi, le traitement des eaux usées textiles peut être modélisé d'une part par la méthodologie des plans d'expérience et d'autre part à l'aide des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption.

III-1 Modélisation par la méthodologie des plans d'expérience

III-1-1 Méthode classique des essais-erreurs

Traditionnellement les essais en vue de comprendre un phénomène scientifique sont effectués de manière séquentielle en faisant varier les facteurs du système étudié l'un après l'autre (monovariée) sans planification préalable de l'ensemble des essais à réaliser (Durakovic, 2017). Cette méthode classique appelée méthode « essais-erreurs » est couramment utilisée pour mener une recherche exploratoire sur un phénomène nouveau ou pour étudier l'influence des paramètres opératoires. Cependant, compte tenu de la grande complexité des phénomènes étudiés et de certaines contraintes notamment en entreprise où la compétitivité et l'innovation sont de mise, cette méthode traditionnelle présente des limites qui peuvent conduire à des conclusions peu fiables, voire erronées (Karam, 2004). Avec la méthode des essais-erreurs la solution finalement retenue est soit approximative ou n'est pas nécessairement la solution optimale car d'autres solutions non explorées, auraient pu permettre d'atteindre de meilleures performances (Vivier, 2002). En outre, il serait aussi possible pour des résultats identiques d'obtenir une solution plus économique. En définitive, on peut dire que la méthode des essais-erreurs présente certaines limites à savoir :

- durée de campagne expérimentale longue, fastidieuse et coûteuse ;
- difficultés pour quantifier avec précision l'influence des paramètres opératoires ;
- négligence des interactions entre les différents paramètres opératoires ;
- solutions finales souvent approximatives et incertaines ;
- manque de formalisme et de rigueur mathématique ;
- difficile à modéliser et à standardiser.

Il faut par conséquent envisager une approche méthodologique plus rigoureuse, mieux structurée et moins coûteuse dans la planification expérimentale afin d'aboutir rapidement à des conclusions fiables permettant de modéliser avec précision le phénomène étudié. C'est justement l'objet de la méthodologie des plans d'expériences (MPE) dont le principe, les concepts statistiques de base et les fondements théoriques sont exposés dans les sections subséquentes.

III-1-2 Méthode des plans d'expérience

III-1-2-1 Principe

Un plan d'expérience est une méthode statistique qui consiste à réaliser une série d'essais définies à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une ou plusieurs réponses avec un minimum d'erreurs en effectuant le minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé. Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification expérimentale afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique (Karam, 2004). Les plans d'expériences visent donc à mettre en évidence les relations qui existent entre une variable expliquée (la réponse Y) et des variables explicatives (les facteurs influents X_i). La relation entre la réponse étudiée (Y) et les différentes variables explicatives (X_i) peut se traduire mathématiquement sous la forme d'une équation :

$$Y = f(X_i) \quad (\text{R. III.1})$$

Les plans d'expériences consistent à étudier ces relations en faisant varier tous les facteurs à la fois (simultanément) à la différence de la méthode classique où l'on fait varier uniquement un seul facteur. Cela permet de mettre en évidence les interactions entre les variables explicatives. L'ensemble des conditions expérimentales imposées aux facteurs est appelé le plan d'expérimentation. La structure mathématique formelle dont le plan d'expérimentation est une application dans le monde réel est appelée matrice d'expériences (Goupy et Creighton, 2006). Les matrices d'expériences sont élaborées « *in abstracto* » en utilisant des variables sans dimensions, codées ou normées.

III-1-2-2 Notion de réponse

Dans le vocabulaire des plans d'expérience, le terme réponse correspond à la grandeur qui est observée ou mesurée après chaque expérience réalisée. On l'appelle également variable

de sortie, ou grandeur d'intérêt. La réponse permet à la fois de quantifier et d'apprécier le niveau d'atteinte de l'objectif poursuivi. Pour ce faire, on supposera toujours ici que cette grandeur est numérique. Cet objectif consiste généralement en une recherche d'extremum ou de valeur cible.

III-1-2-3 Facteurs

On qualifie de facteur ou variable d'entrée toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion classique de variable et celle de facteur réside dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. Remarquons que les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (pression, température, durée, concentration, etc.) ou bien qualitatifs dans le cas contraire (couleur, type de matériau, sexe, etc.). Entre deux facteurs d'une expérience il peut exister une interaction plus ou moins forte susceptible d'influer sur la réponse. Dire qu'il y a interaction entre deux facteurs A et B revient à affirmer que l'effet du facteur A sur la réponse dépend de la valeur prise par le facteur B.

III-1-2-4 Domaine expérimental

Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux choisis pour chaque facteur est indispensable pour la construction des plans d'expériences. Lorsqu'un facteur varie on qualifie souvent de niveau bas (inférieur) et de niveau haut (supérieur) les valeurs prises par ce dernier.

III-1-2-5 Codage des facteurs

Afin de ramener chacun des facteurs à un même intervalle, de supprimer leurs unités, de permettre leur comparaison et enfin de simplifier l'analyse mathématique on va systématiquement les coder. Ainsi, on a les valeurs codées -1, 0, +1, représentant respectivement les niveaux bas, milieu, et haut attribuées aux facteurs. Le passage des variables codées ou variables centrées réduites aux variables réelles se fait par simple calcul de proportionnalité (Karimifard et Moghaddam, 2018). La relation de passage entre variables codées et variables réelles est donnée par la relation R. III.2:

$$x_k = x_{\text{cent}} + z_k \left(\frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{z_{\text{max}} - z_{\text{min}}} \right) \quad (\text{R. III.2})$$

Où z_k est la variable codée, x_{cent} la valeur de la variable réelle au centre du domaine, x_k la variable réelle, x_{min} et x_{max} les niveaux bas et haut des variables réelles, z_{min} et z_{max} les variables codées minimale et maximale.

III-1-2-6 Surface de réponse

La surface de réponse est une matérialisation sous forme graphique de l'équation d'un modèle mathématique décrivant un système dans un espace à trois dimensions. Aussi est-il fréquent de recourir à la projection des surfaces de réponses dans un espace à deux dimensions (plan) afin d'obtenir des courbes d'isoréponses.

III-1-2-7 Planification des expériences et analyse des données

Pour la mise en œuvre des plans d'expériences, deux grandes étapes sont indispensables : il s'agit en amont, de la planification des expériences, et en aval de l'analyse des données. L'expérimentateur établit ainsi une relation de cause à effet entre certains paramètres et les réponses qui caractérisent les résultats du phénomène. Les plans d'expérience sont ainsi, comme un système de "boîte noire", dont on est capable de mesurer une ou plusieurs réponses "Y", lorsqu'un certain nombre de conditions opératoires (facteurs) sont changés (Rabier, 2007).

III-1-3 Optimisation du modèle

L'optimisation est définie comme étant la recherche des valeurs des facteurs donnant en fonction du but recherché, la meilleure valeur possible de la réponse étudiée (Rabier, 2007). Elle consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum (maximum ou minimum) de la réponse étudiée avec une marge d'erreur statistiquement acceptable. Plusieurs méthodes d'optimisation dans le cas d'un modèle mathématique sont envisageables. Il est ainsi possible de recourir à la méthode des dérivées partielles, aux multiplicateurs de Lagrange, à l'analyse canonique ou aux techniques algorithmiques de recherche approchée d'extrema pour la détermination des conditions optimales (Mäkelä, 2017). L'analyse des représentations graphiques (surface de réponse, courbe isoréponse) du modèle postulé permet également d'atteindre ce but. Il existe de nombreux plans d'expérience qui peuvent être adaptés aux différentes situations rencontrées par l'expérimentateur. Il s'agit entre autres du plan simplexe, du plan fractionnaire complet, du plan factoriel complet, du plan central composite, des plans Doehlert, des plans Box-Behnken, des plans hybrides, etc (García-Gómez *et al.*, 2014;

Garg et Prasad, 2016; Karimifard et Moghaddam, 2018; Tak *et al.*, 2015). Dans le cadre de ce travail les plans factoriels complet, central composite et Box-Behnken ont été utilisés pour modéliser et optimiser les phénomènes étudiés.

III-1-3-1 Matrices factorielles complètes à deux niveaux (2^k)

Les plans factoriels complets (PFC) à deux niveaux correspondent à un domaine d'application privilégié par la linéarité entre les facteurs et leurs réponses. Ils sont caractérisés par un nombre de facteurs réduit au maximum avec des possibilités d'interactions. Il y a par conséquent une faible probabilité d'existence de termes de second degré dans le modèle (Wahdame, 2006). L'intérêt des PFC réside dans leur facilité de mise en œuvre. Ils permettent l'élaboration de modèles mathématiques prévisionnels et une conduite optimale d'expérimentation.

Une matrice factorielle complète, notée 2^k , est obtenue en formant toutes les combinaisons de deux niveaux souvent appelées modalités ou états, codés arbitrairement -1 (niveau inférieur) et $+1$ (niveau supérieur) de chacun des k facteurs. La construction d'une matrice d'expériences se fait en remplaçant les variables codées par leurs valeurs réelles. Ces matrices d'expériences permettent de calculer les effets moyens et principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc. jusqu'à l'interaction générale entre les k facteurs. Ces différents effets sont notés respectivement $\beta_0, \beta_i, \beta_j, \beta_{ijk}$ et leurs estimations $b_0, b_i, b_j, b_{ij}, b_{ijk}, \dots$. Les effets sont calculés en utilisant la méthode de régression linéaire multiple dite « des moindres carrés », en postulant le modèle mathématique suivant (Feinberg, 1996) :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i \neq j}^{k-1} \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^{k-1} \sum_{i \neq j \neq k}^{k-2} b_{ijk} X_i X_j X_k + \dots \quad (\text{R. III. 3})$$

Où b_0 est l'effet moyen, b_i les effets principaux, b_{ij} les effets d'interaction d'ordre 2, b_{ijk} , les effets d'interaction d'ordre 3, et X_i les variables codées. Le modèle obtenu est de degré 1. Les différents coefficients du modèle se calculent à l'aide des formules suivantes :

$$b_0 = \frac{\sum Y}{n} ; b_i = \frac{\sum Y_{i+} - \sum Y_{i-}}{n} \quad (\text{R. III.4})$$

Où n est le nombre d'essais à effectuer, b_i coefficient pour le facteur i , Y_i la réponse mesurée pour la $i^{\text{ème}}$ expérience, Y_{i+} le rendement du facteur i au niveau $+1$ et Y_{i-} le rendement du facteur i au niveau -1 .

Les coefficients significatifs sont déterminés en comparant les coefficients calculés au double de l'écart type expérimental (Se). L'interprétation de ces coefficients se fait de la façon suivante :

- un coefficient de confusion est statistiquement nul et n'est pas pris en compte dans le modèle si $|b_i| < 2 \text{ Se}$;
- un coefficient de confusion est statistiquement différent de zéro et est pris en compte dans le modèle si $|b_i| > 2 \text{ Se}$.

Les matrices factorielles tout comme les matrices fractionnaires conduisent à des modèles de premier degré. Cependant, lorsque l'hypothèse de linéarité n'est plus respectée, un modèle de premier degré s'avère limiter pour décrire le phénomène. Les modèles de second degré comme les plans composites intégrant des termes quadratiques prennent alors le relais des modèles de premier degré (Tinsson, 2010a).

III-1-3-2 Plan de second degré

III-1-3-2-1 Plan composite

Les plans composites prennent facilement la suite d'un plan factoriel complet dont les résultats sont insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit pour cela d'ajouter au plan factoriel initial, les expériences correspondant aux points en étoile (points axiaux) ainsi que ceux au centre du domaine et de faire les calculs sur l'ensemble du domaine. (García-Gómez *et al.*, 2014). Le plan composite ou plan central composite (PCC) permet de prédire la réponse observée en tout point du domaine. Le tableau 7 résume le principe de construction du PCC. Ces plans débouchent sur un modèle polynômial de second degré ou modèle quadratique dont l'équation générale se présente comme suit :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i \neq j}^{k-1} \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_{ii}^2 \quad (\text{R. III. 5})$$

Avec, b_0 est l'effet moyen, b_i les effets principaux, b_{ij} les effets d'interaction d'ordre 2, b_{ii} les effets dits quadratiques et X_i les variables codées.

Tableau 7: Principe et composition du Plan Central Composite Source (Feinberg, 1996)

Nombre de facteurs	Nombre d'essais factoriel	Nombre d'essais en étoile	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

III-1-3-2-2 Plan Box-Behnken

Le plan Box-Behnken est un plan de second degré qui, à l'instar du plan central composite, permet de décrire la variation d'un phénomène à l'aide d'un modèle mathématique. Ce plan présente l'avantage de réduire plus encore le nombre d'expérience à réaliser comparativement au plan central composite pour un même nombre de variables sans pour autant perdre la qualité de l'information recherchée. Tous les facteurs étudiés ont trois niveaux : -1, 0 et +1 (Goupy et Creighton, 2006). Le nombre total d'expériences à réaliser (N) peut être déterminé par la formule suivante (Karimifard et Moghaddam, 2018) :

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (\text{R. III.6})$$

Où k est le nombre de facteurs et C_0 représente le nombre de points centraux. Une fois les réponses mesurées, il s'agit d'étudier par la suite la qualité du modèle mathématique établi à l'aide d'outils d'analyse statistique.

III-1-3-3 Analyse statistique des résultats

Les plans d'expériences fournissent à l'expérimentateur un modèle mathématique qui simule plus ou moins fidèlement les variations des réponses mesurées dans le domaine choisi. L'interprétation des informations obtenues, les conclusions et les prédictions faites reposent sur la qualité descriptive et prédictive du modèle postulé (Tir, 2008). Or, les valeurs expérimentales

introduites lors de la construction du modèle sont entachées d'erreurs systématiques et aléatoires qu'il faut nécessairement quantifier. A cet effet, plusieurs tests statistiques permettent de juger de la qualité d'un modèle postulé. Parmi les outils d'analyse statistique des résultats, on a des indicateurs graphiques comme le nuage de points des résidus estimés. Pour un modèle bien ajusté, les résidus qui correspondent à la différence entre les réponses mesurées et celles calculées ($Y_{exp}-Y_{calc.}$) doivent être inférieures à 5% et suivre une loi normale (Tinsson, 2010a).

Une bonne corrélation entre les réponses expérimentales et celles prédites peut s'apprécier également par le calcul du coefficient de détermination (R^2) du modèle dont la valeur doit tendre vers un 1 (Zaviska, 2011). R^2 se définit comme étant la somme des carrés des réponses prédites corrigées de la moyenne (SC_{mod}) divisé par la somme des carrés des réponses expérimentales corrigées de la moyenne (SC_{tot}) :

$$R^2 = \frac{SC_{mod}}{SC_{tot}} \quad (\text{R.III.7})$$

La significativité des facteurs peut être évaluée également à l'aide de plusieurs tests statistiques comme les tests de Fisher-Snédecor (F -test) et Student (t -test). L'évaluation de la qualité globale du modèle se fait au moyen de l'analyse de la variance (ANOVA : Analyse Of Variance). Selon ce critère, un modèle est bien ajusté ou valide si la somme des carrés due aux résidus (erreur d'ajustement par exemple) est inférieure au tiers de la somme des carrés due à la régression (Tinsson, 2010a).

III-1-3-4 Logiciels pour les plans d'expériences

Il existe plusieurs logiciels spécialisés disposant de bibliothèques de plans d'expériences adaptées à toutes les situations expérimentales. Le logiciel effectue par ailleurs avec rapidité les calculs des coefficients ainsi que tous les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique (coefficient de détermination, écarts-types des réponses et des coefficients, p -value, etc.). Les logiciels de plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tout le domaine d'étude, effectuer les ANOVA, tracer des courbes d'isoreponses, construire les surfaces de réponse, délimiter les zones d'intérêt et rechercher les conditions optimales. Parmi les logiciels, on a : Nemrodw; JMP; Minitab; Statistica; Statgraphics; Unscrambler; Pirouette; Modde; Matlab; Design-Expert; R ; State Ease, Xlstat, etc (Karimifard et Moghaddam, 2018).

La méthodologie des plans d'expériences permet certes de modéliser et d'optimiser mais elle n'apporte en réalité aucune information sur le mécanisme du phénomène étudié.

Autrement dit, les modèles mathématiques établis se contentent essentiellement de décrire et de prédire les résultats obtenus dans les limites du domaine expérimental. Afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'élimination des polluants, l'application des modèles cinétique et des isothermes pourrait s'avérer nécessaire. En effet, ces modèles présentent l'avantage de proposer des théories capables d'expliquer les mécanismes d'élimination des polluants.

III-2 Modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption

L'étude du mécanisme d'élimination des polluants au cours du procédé d'électrocoagulation montre que le phénomène d'adsorption des impuretés sur les floccs d'hydroxydes métalliques joue un rôle prépondérant. Or, ces hydroxydes métalliques possèdent des surfaces spécifiques potentiellement intéressantes (Majdi *et al.*, 2016; Mohammadlou *et al.*, 2014). Les floccs d'hydroxydes métalliques électrogénérés peuvent de ce fait être assimilés aux adsorbants conventionnels sur lesquelles se fixent les polluants (ions, molécules et colloïdes) (Zodi, 2012). Les modèles cinétiques les plus couramment rencontrés dans la littérature sont ceux des pseudo-premier et pseudo-second ordre. Quant aux isothermes de Langmuir et Freundlich, ils demeurent les plus utilisés dans la description du mécanisme d'adsorption (Mohammadlou *et al.*, 2014; Nariyan *et al.*, 2017).

III-2-1 Modèles Cinétiques

III-2-1-1 Cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren permet de modéliser la cinétique d'élimination des polluants (Nariyan *et al.*, 2017; Vasudevan *et al.*, 2013). L'équation de ce modèle cinétique s'écrit comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{R.III.8})$$

Où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la quantité adsorbée de polluant à l'équilibre et q_t celle adsorbée à l'instant t . L'intégration de l'équation (R.III.8) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{R.III.9})$$

Les paramètres q_e et k_1 sont déterminés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\log(q_e - q_t) = f(t)$.

III-2-1-2 Cinétique de pseudo-second ordre

Dans le cas où le modèle de pseudo-premier ordre s'avère inadéquat pour simuler la cinétique d'élimination ($R^2 \ll 1$), l'on peut envisager un modèle de pseudo-second ordre (Chou et Huang, 2009; Vasudevan *et al.*, 2009; Vasudevan et Lakshmi, 2011). L'équation de ce modèle cinétique se présente comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{R.III.10})$$

Où k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la quantité adsorbée de polluant à l'équilibre et q_t celle adsorbée à l'instant t . L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{R.III.11})$$

q_e et k_2 sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

III-2-2 Isothermes d'adsorption

III-2-2-1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes sont des courbes qui décrivent les équilibres d'adsorption. Les isothermes sont utilisées pour caractériser les adsorbants, à travers l'étude de leur porosité. A partir de la classification faite par l'IUPAC en considérant les différents comportements des adsorbants vis-à-vis des molécules adsorbées en phase gazeuse, on dénombre six types d'isothermes (Chekem, 2017). Ces isothermes permettent d'identifier la structure poreuse des matériaux étudiés par adsorption-désorption de l'azote gazeux (N_2). La figure 15 présente les différentes types d'isothermes.

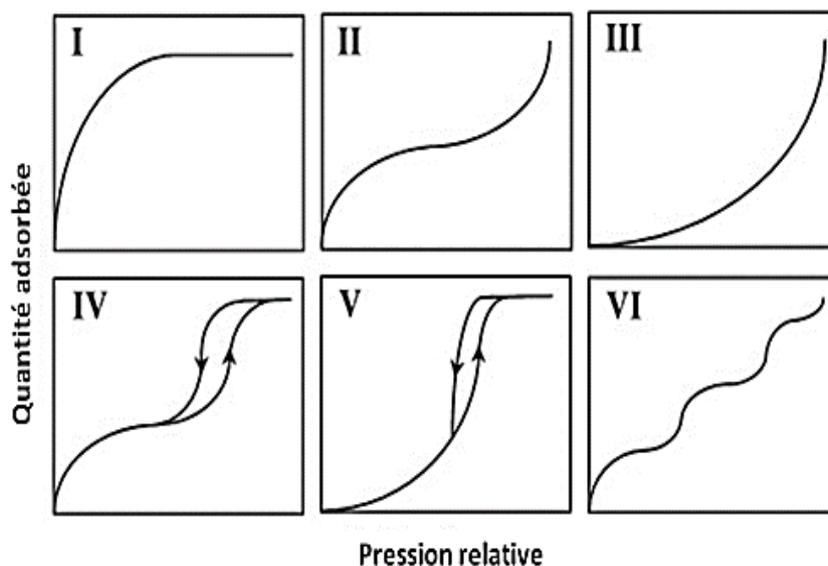


Figure 15: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC (Reffas 2010)

L'isotherme de type I se caractérise par une augmentation progressive de la quantité adsorbée jusqu'à l'atteinte d'un palier horizontal montrant la saturation de l'adsorbant. Cet isotherme est caractéristique de la présence de micropores se remplissant très rapidement avec l'augmentation de la pression (P/P_0). Il implique de fortes interactions (chimisorption) entre le polluant et l'adsorbant. Les isothermes de types II et III se distinguent par l'absence de plateaux et s'observent dans le cas des matériaux peu poreux ou macroporeux. Les isothermes de type III en particulier traduisent l'existence de faibles interactions adsorbant/polluant. Le type IV est caractérisé par un plateau de saturation obtenu après remplissage des mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire. La condensation de l'adsorbat entraîne une différence de comportement selon qu'on en évolue en adsorption ou en désorption : c'est le phénomène d'hystérèse qui est caractéristique de la présence de mésopores à la surface du matériau (Reffas, 2010). Les boucles d'hystérèse (H) s'observent également sur les isothermes de type V mais avec des interactions adsorbat/adsorbant plus faibles. Les isothermes de type VI appelés également « isothermes en escalier » sont obtenues lorsque les espèces adsorbées forment des couches successives à la surface de l'adsorbant.

III-2-2-2 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir se fonde sur plusieurs hypothèses dont l'homogénéité des surfaces (sites isoénergétiques), l'adsorption en monocouche et la faible interaction entre les

molécules adsorbées (Adeogun et Balakrishnan, 2016). A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée (q_e) vérifie l'équation :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{R.III.12})$$

Dans cette équation, C_e représente la concentration à l'équilibre (mg/L), q_e la quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g), q_{\max} la capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g) et K_L la constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg). La linéarisation de l'équation (R.III.12) conduit à :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad (\text{R.III.13})$$

Les valeurs des constantes q_{\max} et K_L s'obtiennent à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$.

Un paramètre essentiel de l'isotherme de Langmuir est le facteur de séparation R_L . C'est un paramètre sans dimension donné par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{R.III.14})$$

Où C_0 est la concentration initiale de la solution traitée et K_L la constante de Langmuir. Ce paramètre renseigne sur la nature de l'isotherme. A cet effet, la réaction est considérée comme irréversible si $R_L = 0$ ou linéaire quand $R_L = 1$. Pour une valeur de R_L comprise entre 0 et 1, on parlera de réaction favorable. Cependant, si $R_L > 1$, on dira que la réaction est défavorable.

III-2-2-3 Isotherme de Freundlich

Si le modèle de Langmuir se fonde sur des bases théoriques, celui de Freundlich s'inspire plutôt d'une approche empirique pour modéliser l'adsorption. Selon cette approche, les sites d'adsorption présente des énergies différentes. Par ailleurs, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption et prend en compte les interactions adsorbat-adsorbat (Adeogun et Balakrishnan, 2016). L'équation du modèle se présente comme suit :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{R.III.15})$$

Où K_f et n sont respectivement les constantes relatives à l'affinité du solide vis-à-vis de l'adsorbat et l'intensité d'adsorption. La linéarisation de cette équation permet d'obtenir :

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{R.III.16})$$

Les valeurs de K_f et n sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite $\log(q_e) = f(\log C_e)$.

III-3 Paramètres thermodynamiques d'équilibre

Les fonctions thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH^0), l'enthalpie libre standard (ΔG^0) et l'entropie standard (ΔS^0) peuvent être estimées par la variation de la constante de Langmuir (K_L) en fonction de la température (Adeogun et Balakrishnan, 2017). L'estimation de la grandeur ΔG^0 permet d'apprécier la spontanéité de la réaction étudiée. La nature exothermique ou endothermique de la réaction est révélée par le signe ΔH^0 . La variation de l'enthalpie libre durant l'adsorption peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_L \quad (\text{R.III.17})$$

A l'équilibre, en posant $\Delta G = 0$, on a

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{R.III.18})$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{R.III.19})$$

Dans cette expression, R représente la constante des gaz parfait et T la température en kelvin. Les valeurs de ΔS^0 et ΔH^0 sont déterminées, respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite d'équation $\ln K_L = f(1/T)$.

Conclusion partielle

La méthodologie des plans d'expériences est un outil de planification expérimental efficace permettant de modéliser et d'optimiser les phénomènes complexes comme l'EC avec un minimum d'essai. En effet, les plans de premier degré (plan factoriel complet) offrent d'une part la possibilité de connaître l'influence relative des facteurs principaux et des interactions sur la réponse étudiée. D'autre part, les plans de second degré (plan central composite)

permettent de déterminer les conditions optimales en fonction de l'objectif recherché. Les tests statistiques appliqués au modèle mathématique postulé permettent d'apprécier la significativité des facteurs et la qualité globale du modèle mathématique établi. Les résultats expérimentaux peuvent être également modélisés par les cinétiques de pseudo premier et pseudo-second ordre ainsi que les isothermes de Langmuir et Freundlich. Ces derniers présentent à la différence des plans d'expérience l'avantage d'apporter un éclairage sur les mécanismes d'élimination mis en jeu au cours des processus.

Deuxième partie : MATERIEL ET METHODES

Chapitre IV : Matériel et techniques de caractérisation des hydroxydes métalliques électrogénérés

Ce chapitre présente une description des réactifs chimiques et le matériel de laboratoire utilisés au cours de l'expérimentation. Les méthodes analytiques de caractérisation des matériaux synthétisés et de détermination des paramètres physico-chimiques des eaux avant et après traitement y sont également présentées.

IV-1 Réactifs et matériel

IV-1-1 Réactifs

Les réactifs chimiques utilisés dans le cadre de cette thèse sont tous de qualité analytique. Le tableau 8 présente les différents réactifs et leurs caractéristiques.

Tableau 8: Liste et caractéristiques des réactifs chimiques utilisés

Désignation	Formule chimique	Pureté (%)	Origine	Pays
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96	Panreac	Espagne
Acide chlorhydrique	HCl	37	Panreac	Espagne
Acide nitrique	HNO ₃	65	Panreac	Espagne
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	Panreac	Espagne
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	99	Merck	Allemagne
Rouge de méthyle	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	99	Prolabo	France
Orange de méthyle	C ₁₄ H ₁₄ NaO ₃ S	99	Prolabo	France
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	99	Prolabo	France
Chlorure de sodium	NaCl	99	Panreac	Espagne

IV-1-2 Solutions synthétique de BM

Dans ce travail, le bleu de méthylène (BM), a été utilisé comme polluant-modèle pour les tests d'électrocoagulation et d'adsorption sur les hydroxydes métalliques électro-générés. Le BM est un colorant cationique. Il est utilisé dans l'industrie textile pour réaliser la teinture du coton (Karim *et al.*, 2010). La grande stabilité chimique de cette molécule-sonde en fait également un bon indicateur pour évaluer la performance des procédés de traitement (Liu et Wu, 2019). Il permet à travers l'indice de BM d'étudier la porosité de divers matériaux comme

les charbons actifs, les zéolithes, etc. Des solutions synthétiques de différentes concentrations ont été préparées par dissolution dans l'eau distillée de poudre de BM à température ambiante. La figure 16 présente la courbe d'absorbance du BM. Cette courbe montre que le BM adsorbe dans le visible à 650 nm.

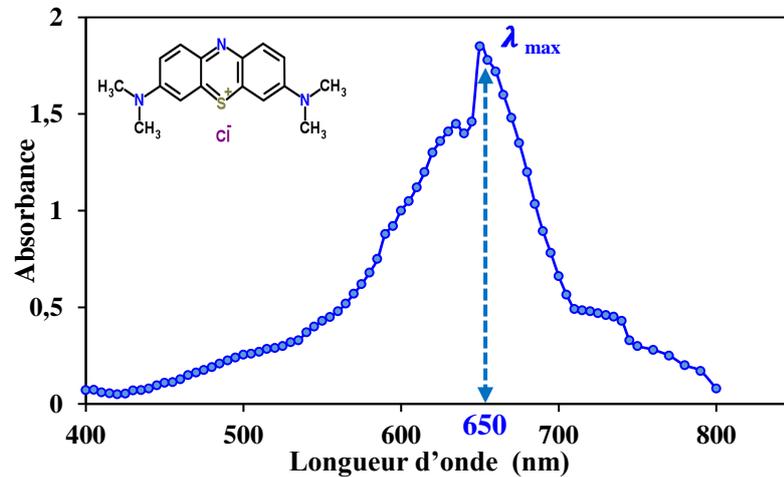


Figure 16: Variation de l'absorbance du Bleu de Méthylène en fonction de la longueur d'onde

IV-1-3 Eaux usées d'industries textiles

Les eaux usées d'industrie textile (EUIT) ont été prélevées dans une usine à Bouaké au centre de la Côte d'Ivoire. La figure 17 présente une image de ces eaux usées rejetées dans la nature.



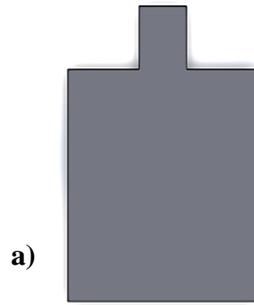
Figure 17: Eaux usées d'industrie textile (EUIT)

Ces eaux usées d'industrie textile sont déversées dans le milieu récepteur sans traitement adéquat. Elles ont été collectées dans des récipients de capacité 25 Litres le matin à 11 heures (après le début de la production) dans les canaux d'évacuation à la sortie de l'usine. Ensuite, ces eaux ont été acheminées au laboratoire et conservées à 4°C afin d'être caractérisées avant leur traitement.

IV-2 Matériel

IV-2-1 Réacteur d'électrocoagulation

La figure 18 présente le dispositif d'électrocoagulation. Les électrodes (Figure 18a) de géométrie rectangulaire possédant une surface électro-active de 110 cm² (Longueur L=11 cm ; largeur l=10 cm) pour une épaisseur 0,1 cm sont placées à l'intérieur d'un réacteur en plexiglas ayant la forme d'un parallélépipède à base carrée (L=l=12,5 cm; Hauteur H=20 cm) (Figure 17c). Les électrodes sont disposées verticalement en parallèle avec une distance inter-électrode de 1 cm et connectées à un générateur de courant continu (ELC: 0-5A;0-30V France). Le générateur électrique permet de convertir le courant alternatif du réseau électrique en courant continu afin d'alimenter la cellule électrolytique. Un ampèremètre monté en série dans le circuit électrique permet de suivre les variations de l'intensité de courant imposée durant les essais. La distance inter-électrode (d_{IE}) est modulable. Elle peut varier de 1 à 9 cm par pas de 1 cm. Un support en plexiglas (Figure 18b) pouvant recevoir 2 à 10 électrodes permet de maintenir les électrodes à équidistantes.



a)

Figure 18 a : Electrodes



b)

Figure 18 b : Support des électrodes

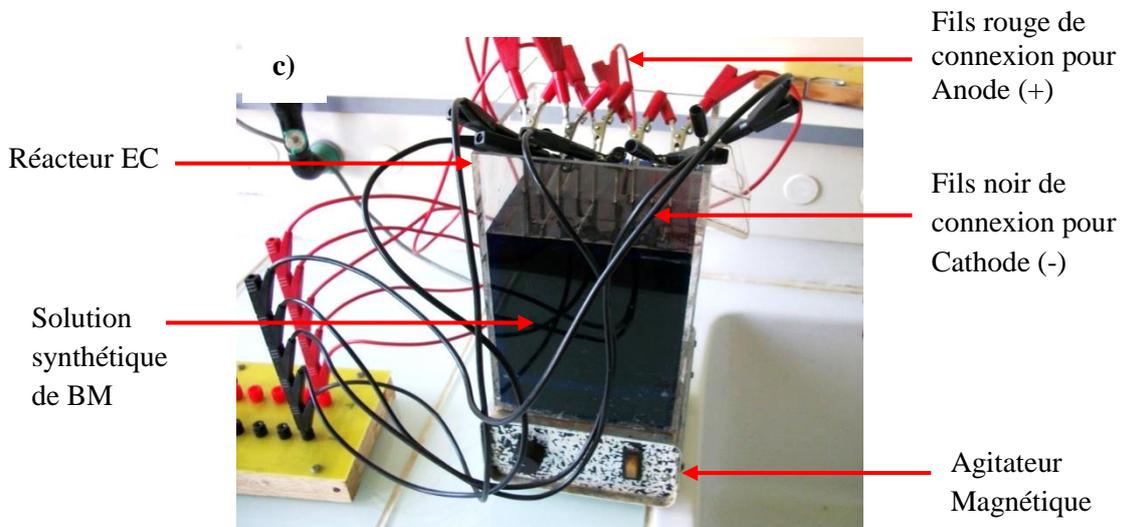


Figure 18: Dispositif d'électrocoagulation constitué par les électrodes (a), le support (b) et la cellule électrolytique (c)

IV-2-2 Préparation des hydroxydes métalliques par réaction électrochimique

Les différents oxydes/oxyhydroxydes et/ou hydroxydes métalliques générés *in situ* ont été synthétisés, isolés et utilisés pour des essais d'élimination du BM en solution. En effet, au cours de l'EC, les polluants présents dans la solution sont piégés ou emprisonnés dans les floccs métalliques grâce à des phénomènes d'adsorption, de (co)précipitation et/ou de complexation. La préparation de ces matériaux a été réalisée à l'aide de la même cellule électrolytique décrite précédemment. De l'eau distillée a été utilisée en remplacement des solutions synthétiques de BM pour la préparation des composés et ce, afin d'obtenir des floccs purs, exempts de polluants.

Cependant, en raison de la faible conductivité de l'eau distillée, 0,5 g/L de sulfate de sodium (Na_2SO_4) utilisé comme électrolyte a donc été ajoutée pour réduire la résistance du

milieu et faciliter le transfert ionique en solution. La dissolution anodique s'en trouve accrue favorisant ainsi la formation d'une quantité plus importante de boues pour des séries de 3 heures d'électrolyse sous une intensité de 3A (étape électro-préparation). Les valeurs du temps d'électrolyse et de l'intensité de courant appliquée ont été choisies dans le but de maximiser la production des floccs d'hydroxydes métalliques. En effet, selon la formule de Faraday (R. II.2), la perte de masse anodique qui est assimilable à la quantité de floccs produite au cours de l'électrolyse dépend principalement de ces deux paramètres. Ainsi, les fortes valeurs attribuées à ces deux paramètres durant la phase de préparation assurent l'obtention d'une masse d'hydroxydes métalliques suffisante pour réaliser les différents essais d'adsorption.

Les composés synthétisés par électrolyse ont été ensuite séparés de la phase liquide par filtration sous vide après 24 heures de décantation à l'aide d'un Büchner muni d'un papier filtre Whatman de porosité 1,5 µm. Le temps de décantation dans cette étude a été fixé ici à 24 heures afin de maximiser le dépôt des matières en suspension. Concernant la porosité du filtre utilisé, les expériences effectuées au laboratoire ont montré qu'il permet de retenir correctement les floccs d'hydroxydes métalliques électrogénérés. Après filtration, les floccs recueillis ont été séchés à l'étuve (105°C) durant 24 heures, puis broyés dans un mortier. Le broyat obtenu a été tamisé par la suite afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 125 µm et 250 µm. Le choix de cet intervalle est guidé par les résultats probants enregistrés par Santos *et al.*, en 2008 dans l'élimination du remazol bleu par adsorption sur des hydroxydes métalliques dont la granulométrie variait de 150 à 300 µm. Les composés finalement obtenus à l'issue de la phase de préparation ont été dénommés « ApEC-Fe » pour adsorbants préparés par EC avec des électrodes de fer. Le protocole défini pour la préparation des ApEC-Fe est résumé à la figure 19.

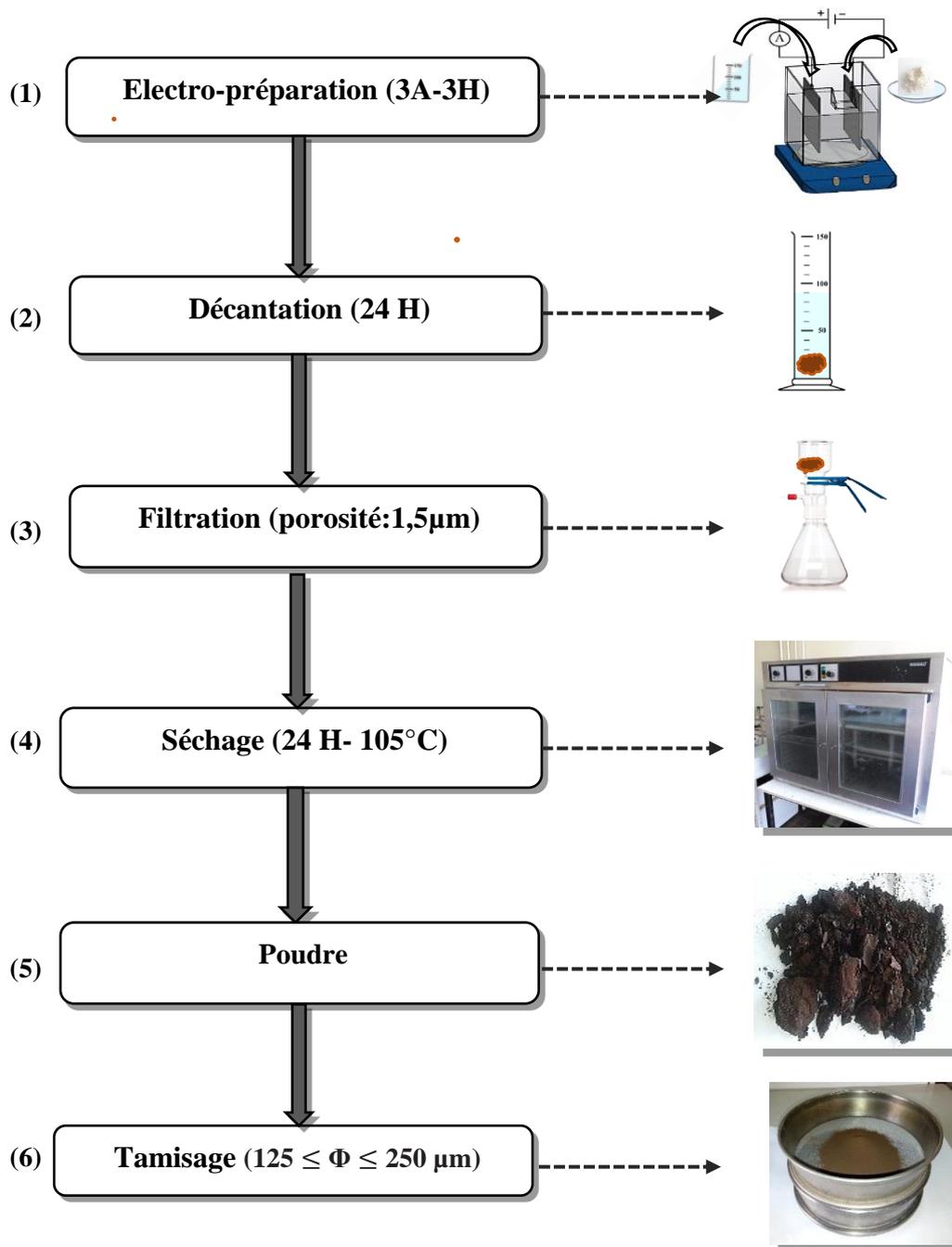


Figure 19: Schéma synoptique de la préparation des adsorbants par électrocoagulation avec des électrodes de Fer (ApEC-Fe)

IV-2-3 Logiciel de traitement des données

Le traitement des données résultant des différents plans d'expérimentation (calcul des coefficients; tests statistiques; ANOVA; optimisation; surface de réponses; courbes

isoréponses; etc.) a été effectué à l'aide du logiciel NemrodW (Design- NemrodW, version 9901 Française LPRAI -Marseille Inc., France).

IV-3 Caractérisation des hydroxydes métalliques électrogénérés

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les ApEC-Fe obtenus. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et du pH à charge nulle (pH_{pzc}).

IV-3-1 Identification des phases 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 :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{R. IV.1})$$

Où n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique (K_{α} du cuivre vaut 1,5401 Å), d 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.

IV-3-2 Morphologie structurale par microscopie électronique à balayage couplée avec la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) permet d'obtenir des images de la surface et donc de connaître la morphologie et la texture des matériaux analysés ainsi que leur composition chimique. L'appareil ayant servi à l'analyse est de type FEG Supra 40 VP Zeiss, Allemagne (figure 20). Le principe consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le

rayonnement émis lors de l'interaction des rayons X avec la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme d'image MEB et de spectre EDS où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.



Figure 20: Photographie de l'appareil utilisé pour les analyses MEB/EDS des échantillons

IV-3-3 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 matériaux électrogénérés. Ces fonctions de surface sont souvent impliquées dans la formation des liaisons adsorbat-adsorbant conduisant à l'élimination des colorants en solution. Cette technique a permis de déterminer au sein du spectre les nombres d'onde de vibration des liaisons caractéristiques dans les ApEC-Fe. 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.

IV-3-4 Mesure de Surface spécifique et porosité par BET

La texture poreuse des adsorbants (ApEC-Fe) préparés par EC a été analysée à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K. Pour ce faire, les échantillons ont été

préalablement dégazés sous vide pendant 2 h à 350°C. Les mesures ont été réalisées avec un appareil volumétrique conventionnel de marque Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique équivalente (S_{BET}) a été déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmett et Teller) appliquée dans un domaine de pression relative (P/P_0) correspondant au remplissage des micropores. La détermination de la distribution de taille des mésopores a été faite selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) en utilisant la branche de désorption de l'isotherme (Chekem, 2017).

IV-3-5 Détermination du pH de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle (PCN) ou *Point of Zero Charge* en anglais (pH_{pzc}) ou encore point isoélectrique (PI) correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Il traduit également le caractère acide ou basique d'une surface. Le pH_{pzc} a été déterminé selon le protocole décrit par Cardenas-Peña *et al.*, (2012). Dans 11 erlenmeyers contenant chacun une solution de 50 mL de NaCl, on introduit 0,3 g de ApEC-Fe. Le pH de la solution est ajusté (entre 2 et 12 par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl à 0,1 M. Chaque solution est ensuite mise sous agitation à 700 tours /min pendant 24 heures à la température ambiante. Le pH final de chaque solution est mesuré après filtration. Le point d'intersection de la 1^{ère} bissectrice avec la courbe des pH finaux mesurés ($\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$) permet de déterminer le point de charge nulle du matériau préparé.

Chapitre V : Procédures de traitement et techniques de caractérisation des eaux

V-1 Procédure de traitement par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

Les essais d'adsorption ont été conduits en mode batch. Différentes quantités d'hydroxydes métalliques électrogénérés (ApEC-Fe) allant de 0,5 à 2 g ont été ajoutées à 50 mL de solution synthétique de BM contenue dans des béchers de 250 mL maintenus sous agitation à température ambiante. Les effets des paramètres opératoires (masse ApEC-Fe ; temps ; vitesse et concentration en BM) ont été étudiés. Le taux de décoloration du BM a été calculé à partir de la formule (R. V.2).

V-1-1 Modélisation de l'élimination du BM par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

La modélisation de l'élimination du BM par les composés préparés par EC s'est faite à l'aide d'un plan Box-Behnken dont le domaine expérimental est précisé dans le tableau 9. Le choix des niveaux des facteurs s'est fait à partir d'essais préliminaires au laboratoire ainsi que des données tirées de la littérature relative aux principaux facteurs susceptibles d'influencer le procédé d'adsorption en mode batch (Golder *et al.*, 2006; Zaidi *et al.*, 2019). La matrice d'expérience est présentée dans le tableau 10.

Tableau 9: Domaine expérimental et niveau des variables indépendantes pour le plan Box-Behnken (PBB)

Variables Codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Description	Domaine expérimental				
			Niveau (-2)	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)	Niveau (+2)
X_1	U_1	Masse ApEC-Fe (g)	0	0,5	1	1,5	2
X_2	U_2	Temps (heures)	0,5	2	3,5	5	6,5
X_3	U_3	Vitesse (tours/min)	50	200	350	500	650
X_4	U_4	Concentration (mg/L)	0	10	22,5	35	47,5

Ce plan comprend une partie factorielle et une partie composite. La partie factorielle du plan est constituée par les 16 premiers essais (Tableau 10) qui ont servi à l'étude de l'effet des facteurs sur l'élimination du BM par les composés préparés. Une seule réponse à savoir le taux de décoloration (Y) du BM a servi à évaluer la performance des composés préparés par voie électrochimique. Un diagramme de Pareto a été construit pour classer les facteurs en fonction de leur contribution sur la réponse étudiée.

Tableau 10: Matrice d'expérience du plan factoriel complet ($2^{k=4}$) Box-Benhken (PBB)

Essais	Masse ApEC-Fe (X_1)	Temps (X_2)	Vitesse (X_3)	Concentration (X_4)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

V-1-2 Optimisation de l'élimination du BM par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

L'optimisation a été faite en ajoutant 14 essais supplémentaires à la partie factorielle du plan Box-Benken (Tableau 11). Ces 14 essais comprennent 6 essais en étoiles plus 8 essais au centre du domaine expérimental. Ce sont au total 30 essais qui ont été réalisés pour la modélisation et l'optimisation (tableau 10 et 11). La valeur du rayon des points en étoiles dans la partie composite du plan est $\alpha \pm 2$. Le critère choisi pour l'optimisation a consisté en la recherche d'une valeur cible. En d'autres termes, il s'est agi de rechercher les conditions

expérimentales permettant d'atteindre un taux d'élimination de 75 % du BM. Le choix de ce taux a été fait dans l'optique de minimiser la quantité d'adsorbant ajoutée après analyse des résultats du plan d'expérience. En effet, étant donné que l'efficacité du traitement exprimée ici en pourcentage d'élimination du BM est influencée par la quantité d'adsorbant, il est clair que le choix de 75 % nécessiterait une quantité d'ApEC-Fe relativement plus faible qu'un taux de 90 % par exemple. Par ailleurs, l'obtention des adsorbants requiert une énergie considérable. Enfin, le modèle mathématique établi a été validé à partir des conditions optimales proposées par le logiciel en réalisant des essais de confirmation en triplicata.

Tableau 11: Partie composite de la matrice d'expérience du plan Box-Benhken (PBB)

Essais	Masse ApEC-Fe (X_1)	Temps (X_2)	Vitesse (X_3)	Concentration (X_4)
17	-2	0	0	0
18	+2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	+2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	+2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	+2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0

V-1-3 Diagramme de Pareto

L'importance des facteurs et des interactions sur la décoloration du BM a été mise en évidence à l'aide du diagramme de Pareto. Ce diagramme permet de hiérarchiser l'influence des facteurs à partir des résultats obtenus en calculant leurs contributions relatives sur le taux de décoloration du BM. Ces contributions se calculent selon la relation suivante :

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0) \quad (\text{R. V.1})$$

Dans cette équation P_i représente la contribution de chaque facteur principal et b_i le coefficient statistique associé au facteur i .

V-2 Procédure de traitement par électrocoagulation

Avant chaque essai, les électrodes sont lavées soigneusement à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N afin d'éliminer toutes les impuretés ou dépôts susceptibles d'entraîner leur passivation. Une fois désencrassées, les électrodes sont séchées durant une dizaine de minutes à l'étuve (105 °C) puis pesées avant chaque essai à l'aide d'une balance de précision $\pm 10^{-3}$ g (OHAUS ; USA) afin de déterminer les pertes de masses expérimentales. Pour chaque essai, un volume utile de 1700 mL est introduit dans le réacteur (Figure 18c). La solution est maintenue sous agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique (Heidolph Drehzahl) afin d'assurer continuellement son homogénéité.

Après chaque essai, l'effluent est décanté dans une éprouvette graduée de 2 litres pendant 24 heures. A la fin de la décantation, le surnageant est filtré sous vide à l'aide d'un Büchner muni d'un papier filtre Whatman (porosité 1,5 μ m). Les boues obtenues sont séchées à la température de 105°C dans une étuve (Mémert ; Allemagne) puis pesées afin de déterminer la quantité exacte de sous-produits solides générés au cours du traitement. Les essais ont été réalisés au laboratoire à la température ambiante. La concentration résiduelle de BM dans le filtrat est dosée par spectrophotométrie UV visible à la longueur d'onde 650 nm.

V-2-1 Etude de l'efficacité du procédé d'électrocoagulation

Différents paramètres ont été étudiés : temps d'électrolyse (min), intensité de courant (A), type d'électrode (Fe ou Al), vitesse d'agitation (tours/min), distance inter-électrode (cm), pH initial de la solution et le mode de connexion (MP ou BP). Les résultats obtenus ont été analysés en suivant la perte de masse anodique, la masse des boues formée, la siccité des boues, l'intensité de courant, le pH final et le taux de décoloration du BM. Le taux de décoloration du BM a été calculé à partir de la formule suivante :

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{R. V.2})$$

Où C_0 et C_f désignent respectivement les concentrations initiales et finales en BM.

V-2-2 Modélisation de l'élimination du BM par électrocoagulation

Le choix du domaine expérimental est crucial car les conclusions et les approximations faites ne seront valides que par rapport à celui-ci. Le domaine expérimental pour la modélisation

de l'élimination du BM par EC est résumé dans le tableau 12. Les niveaux de variation (-1; +1) pour chaque variable étudiée ont été définis à partir d'expériences préliminaires en faisant varier les facteurs sélectionnés et des données de la littérature (Merzouk *et al.*, 2010). Le passage des variables codées (X_i) aux variables réelles (U_i) se fait au moyen de la formule suivante :

$$U_i = X_i \Delta U_{(i,0)} + U_{(i,0)} \quad (\text{R. V.3})$$

Où la grandeur $U_{(i,0)}$ représente la valeur prise par la variable U_i au centre du domaine expérimental tandis que la grandeur $\Delta U_{(i,0)}$ correspond au pas de variation de celle-ci.

Tableau 12: Domaine expérimental et niveau des variables indépendantes pour le plan factoriel complet (PFC)

Variables Codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Description	Domaine expérimental		U (i,0)	ΔU (i,0)
			Valeur Min (-1)	Valeur Max (+1)		
X_1	U_1	Concentration (mg/L)	20	50	35	15
X_2	U_2	Intensité (A)	1	3	2	2
X_3	U_3	Temps (min)	20	40	30	10
X_4	U_4	Type Electrode	Fe	Al	-	-

Le plan factoriel complet adopté ($2^{k=4}$) pour mesurer les effets des facteurs sur la réponse qui est la décoloration du BM (Y_1) a permis de réaliser une série de 16 essais présentés dans la matrice d'expérience du tableau 13. Ces essais ont été réalisés en remplaçant les valeurs codées (X_i) de la matrice d'expérience par les variables réelles (U_i) correspondantes.

Tableau 13: Matrice d'expérience du plan factoriel complet ($2^{k=4}$)

Essais	Concentration (X_1)	Intensité (X_2)	Temps (X_3)	Type d'électrode (X_4)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

V-2-3 Optimisation du traitement par électrocoagulation

Une fois les effets principaux et les interactions mesurés, nous avons procédé à la recherche des conditions optimales de traitement. Pour y parvenir, nous avons eu recours à un plan central composite (plan de second degré) en choisissant le rayon des points étoiles tel que $\alpha = \pm 1,682$ (tableau 14). Cela a conduit à réaliser 12 essais complémentaires (soit 6 essais en étoiles et 6 essais au centre) pour chaque type d'électrode testée (Al et Fe) soit 40 essais au total. Le modèle quadratique obtenu à l'issue du plan central composite a été ensuite optimisé sur la base des critères d'optimisation suivants : rechercher les conditions opératoires qui maximisent à la fois l'élimination du BM (Y_1) tout en minimisant la réponse énergie consommée (Y_2). L'énergie consommée a été calculée à partir de la formule R. II.5. Le modèle mathématique postulé a été finalement validé en réalisant des essais en triplicata suivant les conditions optimales d'élimination du BM.

Tableau 14: Matrice d'expérience du plan centrale composite

Concentration (X_1)	Intensité (X_2)	Temps (X_3)
Type d'électrode (X_4)		
-1,682	0	0
1,682	0	0
0	-1,682	0
0	1,682	0
0	0	-1,682
0	0	1,682
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

V-2-4 Modélisation de l'adsorption du BM au cours de l'électrocoagulation

V-2-4-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption du BM sur les floes d'hydroxydes métalliques. Les calculs des constantes q_e , q_t , k_1 , k_2 des modèles ont été faits à l'aide des équations R.III.9 à R.III.11. En plus du calcul des coefficients de détermination R^2 , le critère statistique *Chi carré* (χ^2) dont la formule est présentée ci-dessous (R. V.4) a été appliqué en vue de sélectionner le modèle cinétique le plus adapté au processus.

$$\chi^2 = \frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}{q_e^{\text{cal}}} \quad (\text{R. V.4})$$

Avec q_e^{exp} , la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre déterminée expérimentalement et q_e^{cal} la quantité d'adsorbat fixée théoriquement à l'équilibre. Le choix de ces modèles cinétiques est justifié par leur simplicité et leur bonne capacité à décrire la plupart des cinétiques d'élimination des polluants en solution par adsorption (Adeogun et Balakrishnan, 2017).

V-2-4-2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont servi à la modélisation de l'élimination du BM par EC. Les différents paramètres d'équilibre (Q_m , b , K_F , n) ont été déterminés à l'aide des équations des modèles (R.III.13 et III.16). Les deux modèles permettent d'expliquer la relation entre la concentration du polluant en solution à l'équilibre (C_e) et la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e). Ils prennent en considération par ailleurs la plupart des hypothèses qui fondent les modèles d'adsorption.

V-3- Techniques de caractérisation des eaux brutes et traités

V-3-1 Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-Visible

Les dosages des colorants sont effectués par spectrophotométrie UV-Visible à l'aide d'un appareil de marque Jasco V-530 (Japon) couplé à un ordinateur, muni du logiciel « Spectra Manager » pour l'analyse des données (figure 21).



Figure 21: Spectrophotomètre UV-Visible (JASCO-530)

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée suivant le principe schématisé à la figure 22.

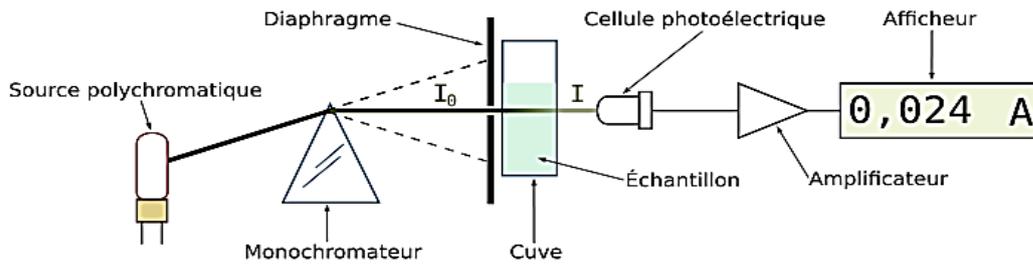


Figure 22: Principe du spectrophotomètre

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. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution à doser, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Les concentrations des solutions de BM ont été estimées par mesure de l'absorbance à 650 nm à partir d'une bande passante de 1nm, 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 :

$$A = \mu \cdot l \cdot c \quad (\text{R. V.5})$$

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 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

V-3-2 Turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau induit par la réduction de la transparence. Elle est due à la présence de diverses matières (minérales ou organiques) finement divisées en suspension. La mesure a été faite selon la norme AFNOR NF T90-033. L'appareil utilisé pour la mesure est de type Hanna instrument LP 2000 comportant une diode à infra-rouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi.

V-3-3 Conductivité

L'efficacité d'un procédé électrochimique dépend étroitement de la capacité de la solution à conduire le courant électrique autrement dit de sa 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).

V-3-4 Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est représentatif de la concentration en ions H_3O^+ en solution traduisant ainsi le caractère acide, basique ou neutre de celle-ci. 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).

V-3-5 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est déterminée selon la norme NF T90-103. Le principe de mesure consiste à chauffer à reflux pendant deux heures, la matière oxydable contenue dans un échantillon, en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 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 (ou sulfate de fer et d'ammonium), permet de calculer la DCO en mgO_2/L , selon l'équation IV.7:

$$\text{DCO} = 8000 \times c \times \frac{V_0 - V_1}{V} \quad (\text{R. V.6})$$

Où C est la concentration, exprimée en mol/L de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium ; V_0 le volume de la prise d'essai à blanc et V_1 le volume en mL du sel de Mohr.

V-3-6 Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

La DBO est déterminée selon la norme NF T90-103. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un DBO-mètre de type VELP de détermination numérique de la DBO. La connaissance

de la DCO préalablement permet de prélever et introduire dans chaque flacon de 500 mL un volume de 400 mL d'échantillon d'eaux usées, en fonction du calibre de DBO choisi (0-90 mgO₂/L). Après ajout de l'équivalent de 1 mL/L d'éléments nutritifs, le mélange est conservé à l'obscurité à 20°C sous agitation constante pendant 5 jours d'incubation. Après ces 5 jours, la DBO est lue, en tenant compte du facteur de dilution.

V-3-7 Matières En Suspension (MES)

La concentration des matières en suspension ou "charge solide" est déterminée conformément à la norme française NF T90-105. La méthode consiste à filtrer généralement 200 mL d'échantillon (100 mL lorsque la charge est importante), dans un dispositif de type « naglène » sous vide muni d'un papier filtre de type Whatman de porosité 0,47 µm, préalablement mis à l'étuve à 105 ± 2 °C une heure avant le prélèvement. Après filtration, et essorage, le filtre est séché à 105 ± 2 °C, puis refroidi dans un dessiccateur avant d'être pesé. Le taux de matière en suspension exprimé en mg/L est donné par l'expression suivante:

$$\text{MES} = \frac{m_1 - m_0}{V} \times 1000 \quad (\text{R. V.7})$$

Où V est le volume en litre de l'échantillon tandis que m_0 et m_1 représentent les masses en mg, du papier filtre respectivement avant et après filtration.

V-3-8 Dosage des ions sulfate (SO₄²⁻)

La détermination de la teneur en ions sulfate est effectuée selon la norme NF T90-009. C'est une méthode spectrophotométrique qui consiste à lire l'absorbance d'un mélange obtenu à partir de 39 mL d'échantillon, 1 mL d'acide chlorhydrique dilué au 1/10 et 5 mL d'une solution stabilisée de BaCl₂, 2H₂O + Tween 20, à la longueur d'onde de 650 nm après 15 min de repos. Une courbe d'étalonnage tracée au préalable à partir d'une solution étalon de sulfate de sodium permet de déterminer la teneur en ion sulfate connaissant l'absorbance.

V-3-9 Dosage des ions chlorure (Cl⁻)

Les ions chlorures sont dosés selon la norme AFNOR NF T90-014. A un volume de 100 mL d'échantillon, est ajouté du carbonate de calcium si le pH est neutre ou de l'acide nitrique si le pH est inférieur à 4. Ensuite deux gouttes de phénolphtaléine et trois gouttes de chromate

de potassium (50 g/L) sont ajoutées au mélange. La solution est titrée par une solution de nitrate d'argent. La teneur de l'échantillon en chlore est donnée en $\text{mg}(\text{Cl}^-)/\text{L}$ par l'expression :

$$C = 35,5 V \quad (\text{R. V.8})$$

Où V est le volume de nitrate d'argent versé (mL).

V-3-10 Dosage des ions ammonium (NH_4^+)

La détermination de l'azote ammoniacal est faite selon la norme française NF T90-015. Le principe est basé sur l'addition préalable de tartre double de sodium et de potassium qui a principalement pour rôle d'éviter la formation ultérieure d'une couche due à l'interférence du calcium et du magnésium éventuellement présents. La réaction entre le réactif de Neesler et les ions NH_4^+ en présence d'hydroxyde de potassium ou de sodium, conduit à la formation d'un composé de coloration variant du rouge orangé au brun. La détermination de la teneur en ions NH_4^+ a été effectuée par spectrophotométrie à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 nm.

V-3-11 Dosages des ions orthophosphates (H_2PO_4^-)

Selon la méthode définie par la norme NF T90-923, 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 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).

V-3-12 Dosages des cations métalliques

Les cations métalliques ont été dosés selon la norme NF T90-112 par spectrométrie d'absorption atomique à flamme à l'aide d'un appareil de type Varian AA 20 (Australie). Une prise d'essai de l'échantillon (ou de l'échantillon dilué) à doser est nébulisée dans la flamme (air-acétylène) du spectrophotomètre d'absorption atomique. La concentration de chaque élément est déterminée directement à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les solutions d'étalonnage sont préparées par dilution d'une solution étalon multiéléments à 1 000 ppm.

V-3-13 Siccité des boues métalliques

La détermination de la siccité des boues s'est faite à l'aide d'une unité de filtration sous vide comprenant une pompe vacuum, un Büchner et une membrane Whatman de porosité $0,47\mu\text{m}$. La siccité renseigne sur la qualité de conditionnement et de filtrabilité des boues produites après traitement (Lambert *et al.*, 2014). Le temps de filtration a été fixé à 60 min. Connaissant la masse du creuset contenant la membrane avant et après filtration (m_1 et m_2) ainsi qu'après séchage à l'étuve (105°C) pendant 24 heures (m_3), le pourcentage de siccité des boues exprimé en g de boue sèche par g de boue humide a été déterminé par:

$$\text{Siccité (\%)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{R. V.9})$$

V-4 Evaluation économique du traitement

L'étude économique a été menée en considérant les quantités de réactifs chimiques, de matériaux d'électrodes (Fe) et d'énergie électrique consommées au cours de l'électrolyse dans les conditions optimales (Bayramoglu *et al.*, 2007; Kobya *et al.*, 2007). Cette évaluation n'inclut pas les paramètres tels que la main d'œuvre, le coût de fabrication du dispositif ou encore les frais de vulgarisation car il s'agit d'une étude à l'échelle laboratoire qui devrait permettre à terme la conception d'un prototype préindustriel doté d'une plus grande capacité de traitement. Le coût de l'électricité a été estimé à $36,05 \text{ FCFA.kWh}^{-1}$. Le coût de l'électrolyte ajouté (Na_2SO_4) était de $18\,000 \text{ FCFA.kg}^{-1}$ et celui des électrodes évalué à 105 FCFA/kg(Fe) . Le coût total en francs CFA par mètre cube (FCFA/m^3) de solution traitée a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Coût (FCFA/m}^3\text{)} = a C_{\text{Energie}} + b C_{\text{Electrodes}} + c C_{\text{Réactifs}} \quad (\text{R. V.10})$$

Dans cette équation : C_{Energie} représente la consommation d'énergie en kWh.m^{-3} calculée à partir de la formule R. II.5. Quant à la grandeur $C_{\text{Electrodes}}$, elle désigne la consommation des électrodes en kg(Fe).m^{-3} calculée à partir de la loi de Faraday. Enfin, la grandeur $C_{\text{Réactifs}}$ fait référence à la quantité de réactifs consommée au cours du traitement. Elle est exprimée en $\text{kg(Na}_2\text{SO}_4\text{).m}^{-3}$ pour une concentration de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. Les variables a, b et c dans l'équation indiquent les prix unitaires de chacune des grandeurs considérées.

Conclusion partielle

Les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures et aux caractérisations physico-chimiques des échantillons ont été décrits. Le protocole pour le traitement des eaux brutes et usées par électrocoagulation a été présenté. De même, les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des hydroxydes métalliques par réaction électrochimique et les essais d'adoption ont été exposés. Le suivi de la variation des paramètres opératoires et l'application de la méthodologie des plans d'expérience pour la modélisation et l'optimisation des procédés étudiés ont permis de déterminer les conditions optimales. Ces derniers feront l'objet de commentaires et de discussion dans la suite du travail.

Troisième partie : RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre VI : Caractérisation physico-chimique des hydroxydes métalliques électrogénérés

Ce chapitre concerne la caractérisation physico-chimique des hydroxydes métalliques préparés par réaction électrochimique avec des électrodes de fer. Il s'agit d'effectuer des analyses physico-chimiques (MEB; EDS; IR-TF; DRX; BET; pH_{pzc}) des adsorbants préparés (ApEC-Fe) afin de connaître leur texture et leur microstructure. Ces données de caractérisation permettront de mieux comprendre le mécanisme d'élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe.

VI-1 Caractérisation physico-chimique des ApEC-Fe

VI-1-1 Analyse macroscopique des ApEC-Fe

L'analyse macroscopique des hydroxydes métalliques recueillis montre qu'ils sont constitués de granulés de plus ou moins grandes tailles présentant plusieurs teintes (brunâtre, noirâtre et rougeâtre) comme le montre la figure 23.



Figure 23: Poudre d'hydroxydes de fer préparés par réaction électrochimique

Ces différentes colorations des ApEC-Fe pourraient être attribuées à la présence de minerais de fer comme la limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de couleur brunâtre, de l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$) de couleur rougeâtre ou encore de la magnétite ($\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$) de couleur noirâtre (Moreno C *et al.*, 2009; Weng *et al.*, 2005). Cependant, même si les teintes observées peuvent donner des indications sur la nature des matériaux synthétisés, elles ne sauraient suffire en réalité à l'identification précise et fiable des différents oxyhydroxydes de fer effectivement présents. Il

est donc nécessaire de procéder en plus de l'analyse macroscopique, à une analyse microscopique des ApEC-Fe afin d'infirmer ou confirmer la présence des oxyhydroxydes suspectés.

VI-1-2 Morphologie de surfaces des ApEC-Fe

La figure 24 présente le cliché de la microscopie électronique à balayage (MEB) des ApEC-Fe.

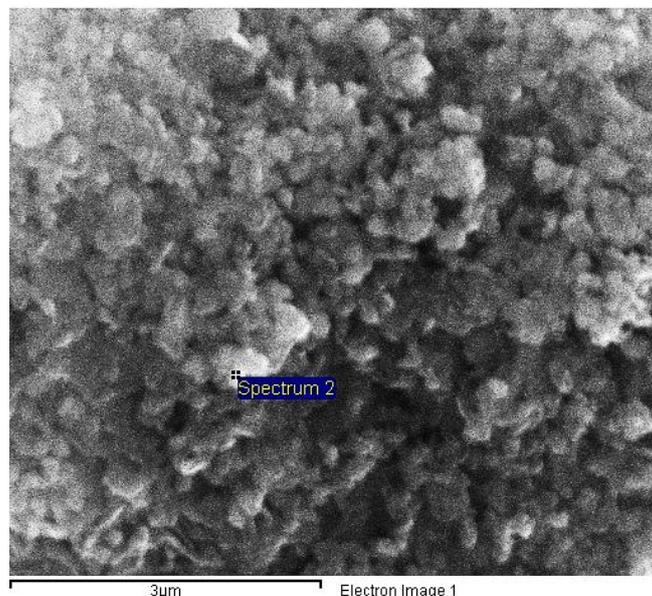


Figure 24: Photographie MEB des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

A première vue, ces matériaux présentent une morphologie de surface globalement uniforme. Ces particules sont relativement homogènes et de tailles inférieures à $3\ \mu\text{m}$ (Shon *et al.*, 2010; Tchomgui-Kamga *et al.*, 2013). La taille de ces particules synthétisées à partir d'électrodes en fer se rapproche de celle des adsorbants électrogénérés (AEGs) en utilisant des électrodes en aluminium (Zaidi *et al.*, (2019)). En outre, l'on observe que ces particules, de formes sphériques sont agglomérées avec des pores à l'intérieur desquels pourraient se fixer les molécules de BM.

VI-1-3 Analyse élémentaire EDS des ApEC-Fe

Les résultats de la microanalyse chimique par EDS ont permis d'identifier les éléments chimiques présents dans les ApEC-Fe ainsi que leur teneur relative. L'intensité des pics du spectre EDS est proportionnelle à l'abondance relative des éléments chimiques identifiés dans

l'échantillon (Figure 25). La composition élémentaire des ApEC-Fe est présentée dans le tableau 15.

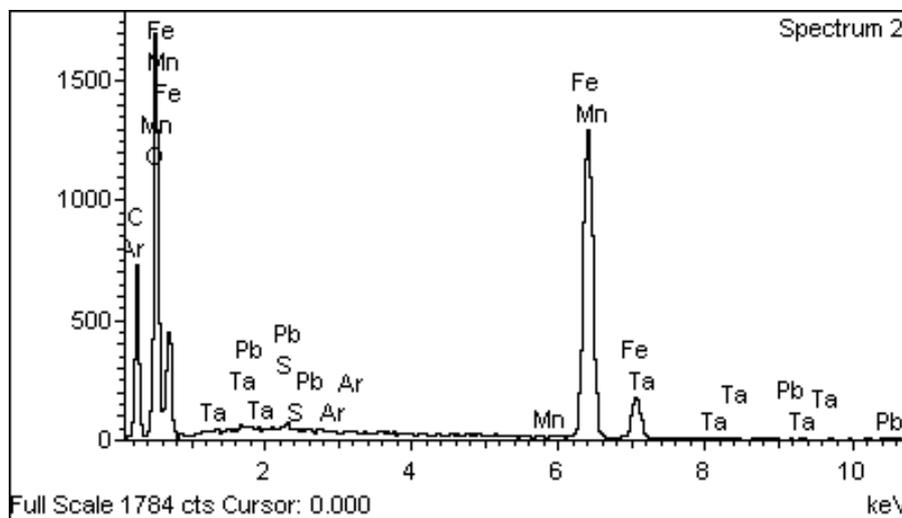


Figure 25: Spectre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

La présence de l'élément soufre dans les ApEC-Fe pourrait être attribuée à la (co)précipitation des ions sulfates (SO_4^{2-}) avec les floccs d'hydroxydes métalliques. Ces ions sont issus de la dissolution de l'électrolyte (Na_2SO_4) ajouté pour accroître la conductivité de la solution. Quant aux autres éléments chimiques (Ar; Mn; Ta; Pb) retrouvés en très faible proportion, ils proviendraient des impuretés contenues dans les électrodes de fer utilisées pour la préparation des composés. En effet, les matériaux ayant servi à la fabrication des électrodes sont en réalité des alliages métalliques. Il ressort de cette analyse que les adsorbants électrogénérés sont constitués principalement d'oxygène (55,88 %), de fer (25,45 %) et de carbone (18,16 %) soit au total 99,49 % des éléments présents. Cette composition des ApEC-Fe se rapproche de celle déterminée par Santos *et al.* (2008) dans les boues d'hydroxydes de fer obtenues lors de l'élimination du colorant réactif Remazol Brilliant (RB). Les résultats d'analyse de ces boues ont révélé une proportion en fer de 26,42 %.

Tableau 15: Composition élémentaire des adsorbants ApEC-Fe déterminée par microanalyse EDS

Elément chimique	Symbole	Poids (%)	Atomique (%)	Composition (%)	Formule
Carbone	C	18,16	27,65	66,54	CO ₂
Soufre	S	0,09	0,05	0,22	SO ₃
Argon	Ar	0,05	0,02	0,05	ArO
Manganèse	Mn	0,08	0,03	0,10	MnO
Fer	Fe	25,45	8,34	32,75	FeO
Tantale	Ta	0,23	0,02	0,28	Ta ₂ O ₅
Plomb	Pb	0,05	0,00	0,05	PbO
Oxygène	O	55,88	63,88		
Total		100,00			

VI-1-4 Analyse des fonctions de surface des ApEC-Fe par infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT)

L'examen du spectre de la figure 26 a permis d'associer les pics caractéristiques à des groupements fonctionnels. Ainsi, la large bande à 3436,26 cm⁻¹ pourrait être attribuée à la vibration d'élongation O-H dans les hydroxydes de fer (Molano-Mendoza *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016). Il faut noter que ces groupements fonctionnels (O-H) actifs à la surface des ApEC-Fe sont connus pour être généralement impliqués dans des mécanismes de complexation et/ou d'échange de ligands lors de l'adsorption des polluants en solution (Zidane *et al.*, 2012). La présence d'une bande à 1635,48 cm⁻¹ traduit une vibration de déformation H-O-H dans la molécule d'eau présente dans les adsorbants préparés en solution aqueuse (Gotić et Musić, 2007). Pour ce qui est de la bande observée à 1074,72 cm⁻¹, d'après les travaux effectués par Gomes *et al.*, (2007), elle serait probablement due à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O existant dans la lépidocrocite (γ -FeO(OH)). La bande 620,58 cm⁻¹ quant à elle proviendrait d'une vibration d'élongation Fe-O dans la magnétite (Fe₃O₄) telle que mentionnée par Parga *et al.* (2014). Enfin, concernant la bande apparaissant à 531,25 cm⁻¹, elle pourrait être également attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O dans la magnétite (Marín *et al.*, 2014). L'ensemble de ces données est rassemblé dans le tableau 16.

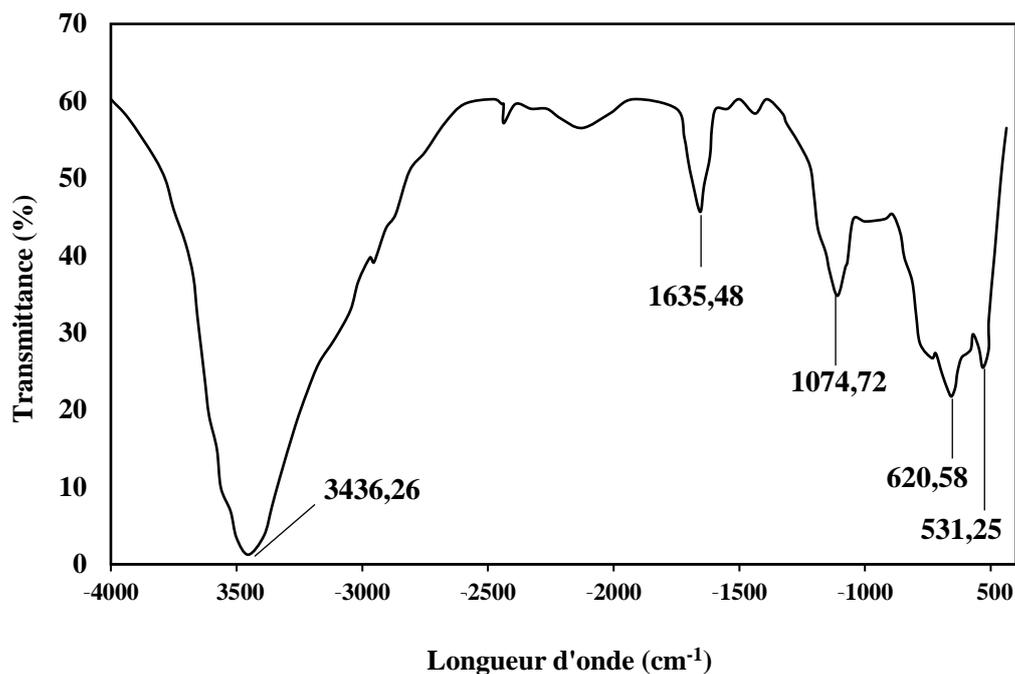


Figure 26: Spectre infrarouge des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Tableau 16: Bandes infrarouges caractéristiques des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intervalles	Attributions des bandes et liaisons
3436,26	3000 - 3550	ν (O-H): Liaison O-H dans les hydroxydes de fer
1635,48	1572 - 1813	δ (O-H) : Liaison O-H dans l'eau
1074,72	1090 - 1245	ν (Fe-O) Liaison Fe-O dans la Lépidocrocite
620,58	526 - 840	ν (Fe-O) Liaison Fe-O dans la Magnétite
531,25	526 - 840	ν (Fe-O): Liaison Fe-O dans la Magnétite

VI-1-5 Analyse des ApEC-Fe par diffraction des rayons X

Les ApEC-Fe ont été analysées par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases cristallines d'oxyhydroxydes de fer formées et leurs teneurs respectives. La figure 27 présente le diffractogramme obtenu avec les différentes phases identifiées à partir des données de la littérature (Fajaroh *et al.*, 2012; Jung *et al.*, 2017; Setyawan *et al.*, 2012).

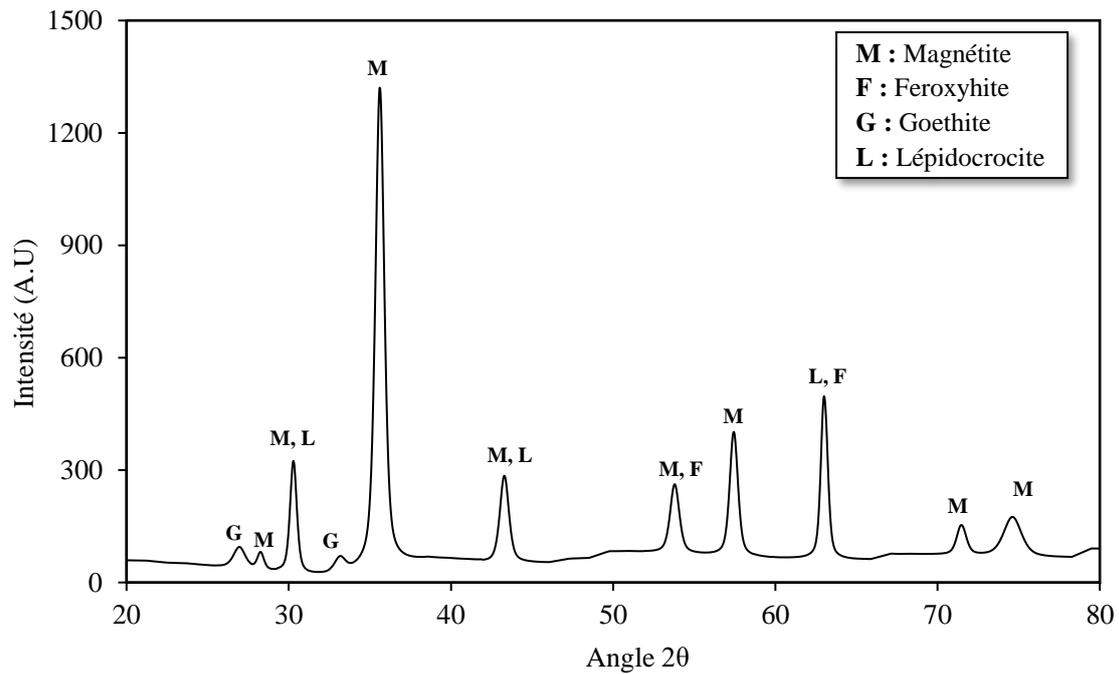


Figure 27: Diffractogramme des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Le tableau 17 présente les angles de diffractions, les intensités relatives et les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) associés aux différents pics répertoriés sur le diffractogramme.

Tableau 17: Récapitulatif des valeurs des angles et des distances inter-réticulaires relatifs aux pics du diffractogramme des ApEC-Fe

Pics	Angle θ	Intensité (%)	d_{hkl} (Å)
1	13,47	7,19	3,30570972
2	14,13	6,18	3,15647337
3	15,15	24,57	2,94837333
4	16,60	5,35	2,69657087
5	17,82	100	2,51777642
6	21,65	21,57	2,08789716
7	26,90	19,85	1,70256610
8	28,73	30,44	1,60276758
9	31,50	37,65	1,47426242
10	35,75	11,61	1,31844324
11	37,30	13,25	1,27114644

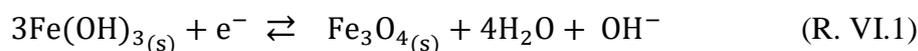
Les analyses montrent la présence dominante de nanoparticules de magnétite ($\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$; $\gamma - \text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$) soit 78,5 % contre 12% de feroxyhite ($\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{OH}_{0,5}$; $\delta - \text{Fe}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{OH}_{0,5}$) (Majzlan *et al.*, 2004; Ramimoghadam *et al.*, 2014a). Le reste des hydroxydes étant constitué de lépidocrocite ($\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$) et de goethite ($\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$) (Gomes *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2002; Moreno C *et al.*, 2009). Les teneurs de la lépidocrocite et de la goethite sont respectivement de 5,2 % et 4,4 % (tableau 18). Par ailleurs, les formules chimiques de ces oxyhydroxydes de fer montrent que la lépidocrocite et la goethite sont des composés stœchiométriques tandis que les autres (magnétite, feroxyhite) sont non-stœchiométriques. Selon Ramimoghadam *et al.* (2014), la nature non-stœchiométrique de la magnétite résulte d'un déficit d'atomes de fer (+III) dans sa structure correspondant à un état d'oxydation moyen de +2,67. L'hypothèse d'un déficit d'atomes de fer, d'oxygène et d'hydrogène pourrait également être avancée pour expliquer la nature non-stœchiométrique de la feroxyhite. Ces différentes espèces chimiques présentes dans les ApEC-Fe ont également été identifiées par plusieurs auteurs dans les boues d'EC ou dans des composés préparés par réaction électrochimique en utilisant des électrodes en fer (Gomes *et al.*, 2007; Parga *et al.*, 2014, 2009; Weng *et al.*, 2005; Zidane *et al.*, 2014, 2012).

Tableau 18: Phases d'oxyhydroxydes de fer et leurs teneurs respectives identifiées par DRX dans les ApEC-Fe

Nom	Formule chimique	Pourcentage (%)
Magnétite	$\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$; $\gamma - \text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$	78,5
Feroxyhite	$\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{OH}_{0,5}$; $\delta - \text{Fe}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{OH}_{0,5}$	12
Lépidocrocite	$\gamma - \text{FeO}(\text{OH})$	5,2
Goethite	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$	4,4

Les résultats de l'analyse DRX ont montré que les ApEC-Fe ne sont pas constitués en réalité des hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$) tel que décrit dans le principe de l'EC par Mollah *et al.* (2004). En effet, ces différentes espèces chimiques une fois formées en solution peuvent être transformées selon les conditions opératoires en d'autres oxyhydroxydes métalliques tels que la magnétite, la feroxyhite, la lépidocrocite, la goethite etc. Il existe dans la littérature quatre principaux mécanismes permettant d'expliquer la formation de ces oxyhydroxydes métalliques par réaction électrochimique (Jung *et al.*, 2017; Lozano *et al.*, 2017;

Setyawan et Widiyastuti, 2019). Le mécanisme de formation des oxyhydroxydes en solution peut se faire par oxydation ou réduction des hydroxydes métalliques ($\text{Fe}(\text{OH})_n$) (Fajaroh *et al.*, 2012; Lozano *et al.*, 2017; Manrique-Julio *et al.*, 2016). Il peut également s'opérer par réaction directe entre les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}) en milieu basique ou encore par polymérisation des hydroxydes métalliques (Cabrera *et al.*, 2008; Moreno C *et al.*, 2009; Parga *et al.*, 2014). Dans cette optique, Ibrahim *et al.* (2009) ont étudié le mécanisme de formation des nanoparticules de magnétite par électro-précipitation cathodique dans une solution éthanolique. Selon les auteurs, lorsque le pH de la solution se situe dans l'intervalle 8-9, les hydroxydes ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sont réduits à la cathode pour former des nanoparticules de magnétite ($\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$) selon la réaction suivante :



VI-1-6 Surface spécifique des ApEC-Fe

La figure 28 présente la courbe adsorption-désorption de l'azote à 77 K pour les ApEC-Fe en fonction de la pression relative (P/P_0).

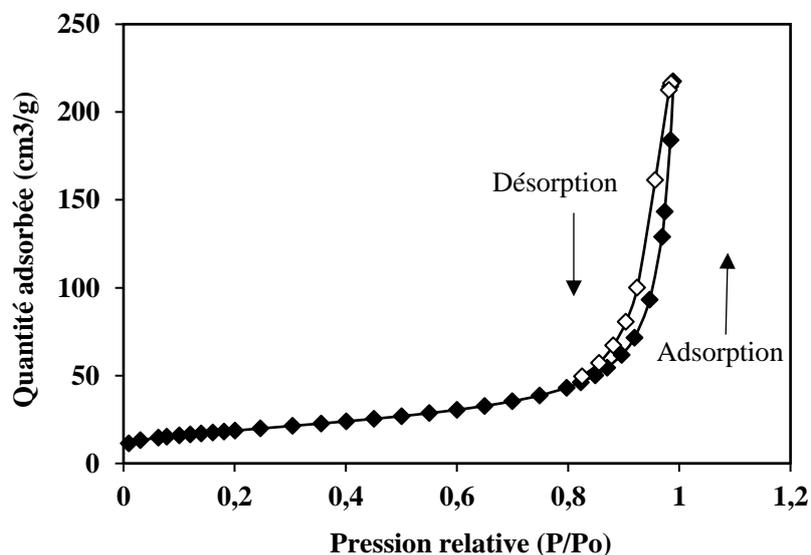


Figure 28: Courbe adsorption-désorption de l'azote à 77 K des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)

Selon la classification de IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure Appliquée), la forme de cet isotherme se rapproche plus de celui d'un isotherme de type V avec une absence de "genou" (Zaidi *et al.*, 2019).

L'isotherme de type V est caractérisé par un plateau de saturation obtenu après remplissage des mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire. A cet isotherme est associé une faible interaction adsorbant-adsorbat (Chekem, 2017). La condensation de l'adsorbat entraîne une différence de comportement (dérive de la branche linéaire) selon qu'on se trouve en phase d'adsorption ou de désorption : c'est le phénomène d'hystérèse résultant de la présence de mésopores dans le matériau (Reffas, 2010). A cet effet, la courbe montre la présence d'une boucle d'hystérésis apparaissant entre les phases d'adsorption et de désorption (Chekem, 2017; Marien, 2017). Sur la base de la classification établie par l'UIPAC, nous pouvons affirmer que l'allure de l'hystérésis obtenue est de type H3. Or, les hystérésis de type H3 sont obtenues pour des solides où les agrégats génèrent des pores en fente de taille non-uniforme (Bamba *et al.*, 2009). Les pores présents à la surface des ApEC-Fe possèdent par conséquent une forme en fente. Le tableau 19 présente les différentes propriétés texturales des ApEC-Fe obtenues par adsorption-désorption de l'azote (N₂) à 77 K.

Tableau 19: Propriétés texturales des ApEC-Fe obtenues par adsorption-désorption de l'azote (N₂) à 77 K

Paramètres	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)		Taille des pores (nm)
Valeurs	67,3607	Micropore	0,001742	11,84464
		Total	0,199466	

La surface spécifique obtenue par la méthode BET est de 67,3607 m²/g. Cette valeur est relativement faible par rapport à la surface spécifique des composés électrogénérés (Flilissa *et al.*, 2013; García-Gómez *et al.*, 2016; Shon *et al.*, 2010). Cependant, elle demeure supérieure à la valeur 37,7 m²/g obtenue par Weng *et al.*, (2005) lors de la synthèse de poudres constituées de nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄). Par ailleurs, en s'appuyant sur la classification des matériaux adsorbants selon l'UIPAC en fonction de la taille des pores, on peut conclure que les ApEC-Fe (11,84464 nm) dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm sont mésoporeux (Briton *et al.*, 2018; Chekem, 2017). Le volume total (V_T) des pores présents dans les ApEC-Fe a été déterminé par la méthode t (t-Plot). D'après ce tableau, le volume total (V_T) obtenu à partir de la méthode BJH est de 0,199466 cm³/g. Quant à celui des micropores (V_{micro}), il est estimé à 0,001742 cm³/g soit à peine 0,87 % du volume total des ApEC-Fe.

VI-1-7 Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) (Bamba *et al.*, 2009). La méthode BJH a permis de déterminer les volumes et surfaces cumulés des pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3 000 Å pendant l'adsorption et la désorption du diazote (N_2). Cette distribution est faite dans la région où se produit la condensation capillaire (mésopores). La figure 29 présente la distribution de la taille des pores des ApEC-Fe.

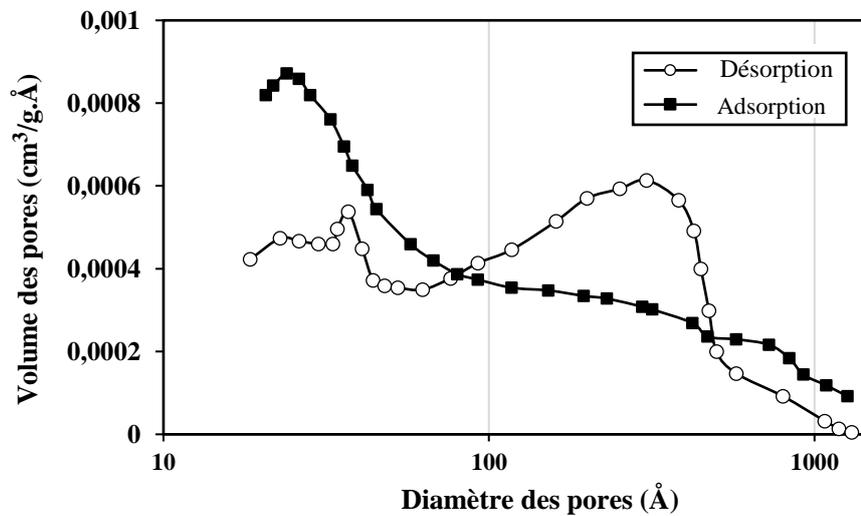


Figure 29: Distribution de la taille des pores des matériaux préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)

Le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption renseigne sur les diamètres des pores d'accès, alors que le calcul effectué à partir de la branche d'adsorption renseigne sur la distribution réelle des diamètres des pores (Bamba *et al.*, 2009). Les résultats obtenus montrent que la distribution de la taille des pores n'est pas uniforme (Lee et Gagnon, 2016). En effet, comme on peut le voir à travers la branche d'adsorption, le volume des pores diminue de 0,0008 à moins de 0,0002 cm³/g.Å lorsque la taille des pores augmente de 30 à 1 000 Å. En revanche, en suivant la répartition des pores le long de la branche de désorption, on remarque que les pores dont la taille est comprise entre 80 et 700 Å présentent les volumes les plus importants (de 0,0004 à 0,0006 cm³/g). Selon Netzer *et al.* (2017), les dimensions de la molécule de BM sont respectivement de 16 Å pour la longueur et 7 Å pour la largeur. En comparant la taille de la molécule de BM à celles des pores présents à la surface des ApEC-Fe, on en déduit que les dimensions des pores des ApEC-Fe sont largement supérieures

à celles des molécules de BM. On peut donc affirmer que les molécules de BM pourront facilement pénétrer à l'intérieur des pores développés par les ApEC-Fe pour se fixer à la surface de ceux-ci. Par ailleurs, il est intéressant de rappeler que la capacité d'adsorption d'un matériau peut être influencée par la nature des charges électrostatiques présentes à sa surface, d'où l'intérêt de connaître exactement le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) des ApEC-Fe.

VI-1-8 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

La nature des charges existantes au niveau de la surface des composés ApEC-Fe peut influencer leur performance pour l'élimination du BM en solution (Kosmulski, 2012, 2009). La figure 30 montre que le pH_{pzc} des adsorbants synthétisés est égal à 6,25.

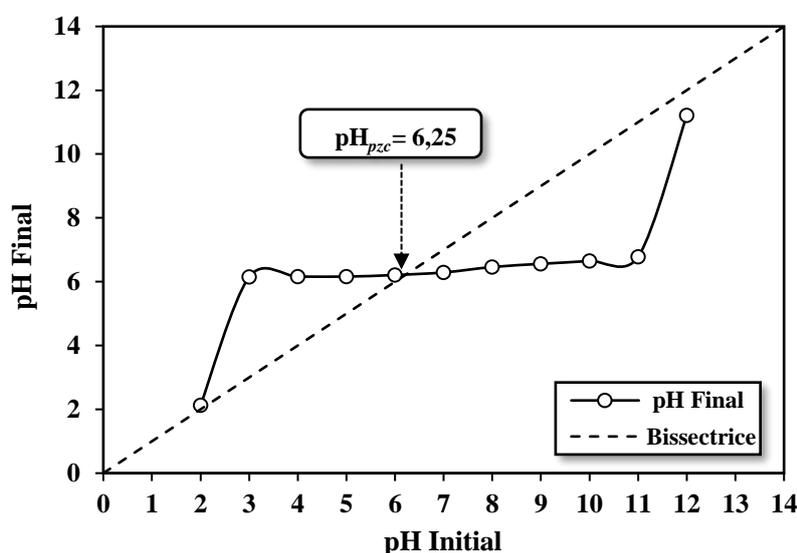


Figure 30: Point de charge nulle (pH_{pzc}) des matériaux préparés par Electrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Ainsi, pour une valeur de pH inférieure à 6,25 la charge surfacique de l'adsorbant sera positive (+). De ce fait, l'adsorption des espèces anioniques sur la surface des ApEC-Fe sera donc facilitée par des attractions de type coulombien. A contrario, pour des valeurs de pH supérieurs à 6,25 la charge surfacique de l'adsorbant devient négative (−) et l'adsorption des espèces cationiques sera favorisée (Santos *et al.*, 2008; Zaidi *et al.*, 2016). Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le soluté (adsorbat) et l'adsorbant en solution. Le BM appartenant à la famille des colorants cationiques devrait connaître par conséquent une meilleure élimination au-delà du pH_{pzc} ,

autrement dit à un pH supérieur à 6,25. Le pH_{pzc} des ApEC-Fe est proche de la valeur 6,35 obtenue par Golder *et al.*, (2006) pour les boues d'hydroxydes métalliques électrocoagulées (EMHS) préparées par EC lors de l'élimination des ions phosphates (PO_4^{3-}).

VI-2 Effet du pH sur l'élimination du BM par les ApEC-Fe

La figure 31 présente la variation du taux de décoloration de la solution de BM en fonction de la valeur du pH initial de la solution.

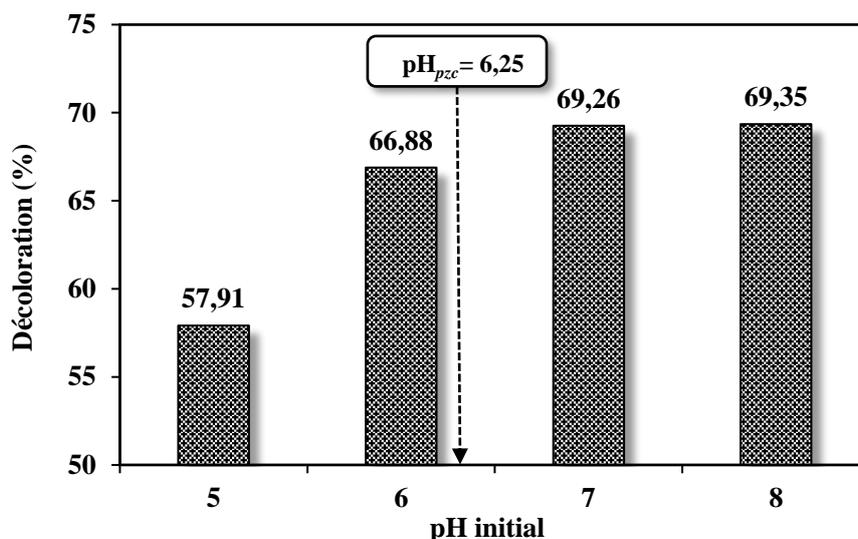


Figure 31: Variation du taux de décoloration en fonction du pH initial de la solution de BM. (BM=20 mg/L; t= 120 min; CApEC-Fe =30 g/L)

Cette figure montre que les taux de décoloration les plus importants (> 69%) s'observent au-delà du pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{pzc} = 6,25$), tandis que pour des pH inférieurs au pH_{pzc} (pH 5 et 6), des taux plus faibles (57,91% et 66,88%) sont enregistrés. L'élimination du colorant s'avère plus faible à pH 5 et 6 ($\text{pH} < \text{pH}_{pzc}$) du fait de la répulsion électrostatique entre les molécules du BM chargées positivement ($((\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}^-)\text{S}^+)$) et la surface positive des ApEC-Fe. A pH supérieur au pH_{pzc} (6,25), la surface des ApEC-Fe devient négative. Dès lors, le phénomène d'attraction entre les charges négatives à la surface des ApEC-Fe et les charges positives portées par les molécules de BM (colorant cationique) est facilité (Golder *et al.*, 2006a). Cela expliquerait les meilleurs taux de décoloration enregistrés aux pH 7 et 8 par rapport à ceux observés aux pH inférieurs au pH_{pzc} c'est-à-dire aux pH 5 et 6.

L'importance du pH_{pzc} a été également soulignée par Golder *et al.*, (2006b) lors de l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) par des boues d'hydroxydes métalliques électrocoagulées (EMHS) dont le pH_{pzc} vaut 6,75. Dans ce cas, les taux de décoloration les plus élevés ont été enregistrés pour des valeurs de pH inférieures à 6,75. En effet, les résultats expérimentaux ont montré qu'en fixant le pH à 4 ($pH < pH_{pzc}$) le taux de décoloration du RC s'élevait à 90 %. En revanche, lorsque le milieu devient basique ($pH = 8$) par exemple, ce taux de décoloration du RC connaît une baisse de 40 % pour atteindre finalement la valeur de 50 %. D'après les auteurs, ces résultats pourraient s'expliquer par la nature anionique du RC qui présente une meilleure affinité avec les EMHS chargées positivement à $pH < pH_{pzc} = 6,75$.

Conclusion partielle

A l'issue de ce chapitre plusieurs points sont à retenir. La caractérisation physico-chimique nous a permis de montrer que les ApEC-Fe sont des matériaux mésoporeux. La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de $67,3607 \text{ m}^2/\text{g}$. De plus, les résultats obtenus ont montré que le pH est un paramètre critique dans le processus d'adsorption étant donné que l'élimination du BM est défavorisée à pH inférieur au point de charge nulle, c'est-à-dire à $pH < pH_{pzc} = 6,25$. Par ailleurs, l'analyse EDS a montré que les ApEC-Fe préparés sont riches en fer (25,45 %). L'analyse par DRX a révélé qu'ils sont constitués principalement de magnétite (78,5 %) et de plusieurs oxyhydroxydes dont la lépidocrocite, la goethite et la feroxyhite avec des teneurs relativement plus faibles. Quant à l'analyse par IR-TF elle a permis de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels tels que O-H et Fe-O qui pourraient jouer un rôle dans le mécanisme d'élimination du BM. Cette élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe est influencée par plusieurs paramètres opératoires. Par conséquent, elle pourrait être modélisée et optimisée par la méthodologie des plans d'expériences afin de mieux comprendre l'effet des facteurs et de déterminer les conditions optimales de traitement.

Chapitre VII : Modélisation et optimisation de l'élimination du BM par adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

L'efficacité du traitement des solutions synthétiques de BM par adsorption sur les hydroxydes métalliques préparés par réaction électrochimique dépend des différents paramètres opératoires tels que la masse d'ApEC-Fe, le temps de contact, la vitesse d'agitation et la concentration initiale du polluant. Cette étude permettra de modéliser l'effet des facteurs et de déterminer les conditions optimales d'élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe.

VII-1 Modélisation de l'élimination du BM par procédé d'adsorption

VII-1-1 Plan factoriel complet

Quatre facteurs quantitatifs parmi les plus influents au cours des phénomènes d'adsorption ont été retenus pour modéliser l'élimination du BM par les composés préparés (Ae *et al.*, 2015; Akbari *et al.*, 2016; Uçar *et al.*, 2011; Zaidi *et al.*, 2016). Ce sont: la masse d'ApEC-Fe (U_1), le temps de contact (U_2), la vitesse d'agitation (U_3) et la concentration initiale en BM (U_4). Le pH initial de la solution a donc été fixé à 7 ($\text{pH} > \text{pH}_{pzc}$) pour l'ensemble des essais. Les essais réalisés conformément au plan factoriel complet ($2^{k=4}$) et les différents taux de décoloration du BM sont présentés dans le tableau 20. Afin d'étudier l'effet des facteurs dans le domaine expérimental, nous supposons que la décoloration du BM suit un modèle de 1^{er} degré. Les coefficients du modèle polynomial ont été calculés à l'aide du logiciel NemrodW. L'équation mathématique permettant de décrire la variation du taux de décoloration en BM peut s'écrire de la manière suivante :

$$Y(\%) = 65,346 + 8,837X_1 + 6,824X_2 + 4,536X_3 + 3,796X_4 + 0,658X_1X_2 - 1,771X_1X_3 + 1,522X_2X_3 - 2,838X_1X_4 + 0,724X_2X_4 + 0,386X_3X_4 \quad (\text{R. VII.1})$$

D'une façon générale, les réponses observées présentent une variabilité assez importante. On peut remarquer en particulier que la plus faible valeur de décoloration obtenue (38,40 %) correspond à l'essai n° 1 où tous les facteurs se situent à leur bas niveau. Quant à la plus forte valeur de décoloration, elle a été enregistrée pour l'essai n°16 (90,82 %). Elle correspond à la combinaison pour laquelle tous les facteurs sont à leur haut niveau (1,5 g d'ApEC-Fe ; 5H ; 500 tours/min ; 35 mg/L). Ces résultats montrent que le domaine expérimental défini est sensible aux variations des différents facteurs retenus pour cette étude.

Il en ressort que le choix de ce domaine expérimental est approprié pour étudier l'effet des facteurs sur l'élimination du BM par les ApEC-Fe. Le calcul de l'écart-type sur les réponses donne une valeur égale 5,057 (tableau 21). Cette mesure de la dispersion des données indique que les taux de décoloration obtenus sont assez proches de la valeur moyenne (65,35%). De plus, le coefficient de détermination ($R^2 = 0,956$) du modèle est élevé. Cela signifie que plus de 95 % des variations observées dans le domaine expérimental peuvent être expliquées par le modèle mathématique établi. Cependant, le R^2 tend à croître avec le nombre de variables explicatives, ce qui pourrait biaiser l'analyse qualitative du modèle. Pour éviter cela, le coefficient de détermination ajusté ($R^2_A = 0,868$) est également donné. Il présente l'avantage de tenir compte du nombre de variables (Karam, 2004). En conséquence, on peut dire que le modèle polynomial du 1^{er} degré postulé décrit de manière satisfaisante la réponse étudiée.

Tableau 20: Plan factoriel complet pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Essais	Facteurs				Réponses	
	U_1 : Masse ApEC-Fe (g)	U_2 : Temps (H)	U_3 : Vitesse (tours/min)	U_4 : Conc. BM (mg/L)	Conc. BM final (mg/L)	Décoloration BM Y_{exp} (%)
1	0,5	2	200	10	6,16	38,40
2	1,5	2	200	10	2,96	70,40
3	0,5	5	200	10	5,39	46,10
4	1,5	5	200	10	2,53	74,70
5	0,5	2	500	10	5,20	48,00
6	1,5	2	500	10	2,72	72,80
7	0,5	5	500	10	3,30	67,00
8	1,5	5	500	10	1,72	82,80
9	0,5	2	200	35	17,15	51,00
10	1,5	2	200	35	13,22	62,23
11	0,5	5	200	35	15,6	55,42
12	1,5	5	200	35	7,58	78,34
13	0,5	2	500	35	14,61	58,26
14	1,5	2	500	35	10,74	69,17
15	0,5	5	500	35	9,70	72,29
16	1,5	5	500	35	3,21	90,82

Tableau 21: Statistique de la réponse liée au plan factoriel complet pour l'élimination du BM par les ApEC-Fe

Ecart-Type de la réponse	5,057
R^2	0,956
R^2_A	0,868

VII-1-2 Estimation et statistique des coefficients du modèle

Un test de significativité a été effectué en considérant ici qu'un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure au double de l'écart-type ($|b_i| > 2 \text{ Se}$). Sur la base de ce test, l'effet moyen b_0 ainsi que les quatre effets principaux dus respectivement à la masse des ApEC-Fe (U_1), le temps (U_2), la vitesse (U_3) et la concentration (U_4) sont significatifs (tableau 22). Quant aux interactions du modèle, les calculs statistiques révèlent que seule l'interaction masse d'ApEC-Fe—concentration (X_1X_4) est significative. Le coefficient $b_0 = 65,35$ représente la valeur moyenne du taux de décoloration des solutions de BM. Il traduit le fait que dans le domaine expérimental choisi pour l'étude, le taux moyen de décoloration est de 65,35 %.

Tableau 22: Estimation et statistiques des coefficients du modèle pour la décoloration du BM par les ApEC-Fe

Nom	Coefficient	Ecart-Type	Signif %
b_0	65,346	1,264	***
b_1	8,837	1,264	**
b_2	6,824	1,264	**
b_3	4,536	1,264	*
b_4	3,796	1,264	*
b_{12}	0,658	1,264	62,7%
b_{13}	-1,771	1,264	21,9%
b_{23}	1,522	1,264	28,3%
b_{14}	-2,838	1,264	7,4%
b_{24}	0,724	1,264	59,5%
b_{34}	0,386	1,264	76,8%

***significatif à 99,99 %; ** significatif à 99 %; *significatif à 95%

VII-1-3 Effet des facteurs principaux

VII-1-3-1 Effet de la masse des ApEC-Fe

Les coefficients du modèle montrent que l'élimination du BM est principalement influencée par la masse d'ApEC-Fe (U_1). Aussi, la valeur +8,837 du coefficient b_1 signifie-t-elle que l'augmentation de la masse d'ApEC-Fe a un effet positif sur l'élimination du BM en solution. De manière plus précise, en augmentant la masse d'ApEC-Fe de 0,5 à 1,5 g, le taux de décoloration du BM augmente en moyenne de 17,64 % ($2 \times 6,323$). Cet effet a été également observé par Golder *et al.*, (2006a) au cours de l'élimination des ions phosphates (PO_4^{3-}) par adsorption sur des boues d'hydroxydes d'aluminium électrogénérés. En effet, les résultats obtenus dans cette étude ont montré que le taux d'élimination des ions phosphates est passé de 50 à 90 %, soit une augmentation de 40 % en doublant la dose d'adsorbant (de 0,2 à 0,4 g) pour une concentration initiale de 40 mg/L. L'augmentation du taux d'élimination serait liée à la multiplication des sites de fixation disponibles engendrée par l'augmentation de la masse d'adsorbant.

VII-1-3-2 Effet du temps de contact

Après la masse d'ApEC-Fe, le deuxième facteur le plus influent dans l'adsorption du BM en solution aqueuse est le temps de contact. En effet, la valeur du coefficient $b_2 = + 6,824$ montre que le temps de contact a un effet positif sur la réponse étudiée. Ainsi, il est indispensable d'accroître le temps de contact pour avoir une meilleure élimination du BM en solution. Le pourcentage de décoloration augmente donc en moyenne de 13,65 % ($2 \times 6,824$) lorsqu'on augmente le temps de contact de 2 heures à 5 heures. Des résultats similaires ont été rapportés par Oulebsir *et al.* (2017) lors de l'élimination du fluor par adsorption sur des adsorbants mésoporeux préparés par EC en utilisant des électrodes d'aluminium. En effet, l'étude des effets des facteurs temps, température et concentration en appliquant un plan factoriel complet a montré que le temps de contact est un facteur significatif avec un coefficient de + 5,052. Le signe positif de ce coefficient montre ici clairement que l'augmentation du temps de contact de 5 à 35 min améliore l'efficacité du traitement.

VII-1-3-3 Effet de la vitesse d'agitation

Le troisième facteur significatif dans l'adsorption du BM est la vitesse d'agitation. Le signe positif de son coefficient ($b_3 = +4,536$) indique que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise une meilleure décoloration de la solution de 9,07 % ($2 \times 4,536$). Ce phénomène serait probablement dû au mécanisme de transfert du soluté (BM) présent dans la phase aqueuse vers la phase solide représentée ici par les ApEC-Fe. Trois étapes gouvernent en effet ce processus de migration du polluant. Il s'agit en premier lieu du transfert de masse externe ou diffusion externe, puis du transfert de masse interne et enfin l'étape relative à la diffusion de surface (Chekem, 2017). Selon Ae *et al.* (2015) le transfert de masse externe qui correspond à la migration du polluant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant, dépend des conditions hydrodynamiques en générale et plus particulièrement de la vitesse d'agitation du milieu. De ce fait, plus vigoureuse sera l'agitation, plus importante sera alors l'adsorption du BM sur la surface des ApEC-Fe. Cet effet positif de la vitesse d'agitation a aussi été observé par Golder *et al.* (2006b) lors de l'élimination du colorant Rouge Congo (RC) par adsorption sur des composés préparés par EC en utilisant des électrodes d'aluminium. Les résultats obtenus ont montré qu'en doublant la vitesse d'agitation (de 100 à 200 tours/ min), le taux de décoloration d'une solution de RC à 100 mg/L augmente de 3 %.

VII-1-3-4 Effet de la concentration initiale

Le quatrième paramètre ayant une influence significative sur la réponse étudiée est la concentration initiale en BM. Contrairement à ce qui est souvent donné de constater dans la littérature, la concentration a plutôt un effet positif ($b_4 = +3,796$) sur le phénomène étudié. Le signe positif de son coefficient atteste que l'augmentation de la concentration en BM favorise une décoloration plus importante de la solution. D'un point de vue statistique, cela revient à dire que le taux de décoloration augmente en moyenne de 7,52 % ($2 \times 3,796$) lorsque la concentration en BM augmente de 10 à 35 mg/L. Cette situation pourrait s'expliquer par le fait que les adsorbants préparés (ApEC-Fe) ne sont pas encore saturés. Par conséquent, d'autres molécules de BM pourraient toujours se fixer sur les sites actifs encore disponibles à la surface du matériau et augmenter ainsi le taux de décoloration final. A la suite des effets principaux, les tests statistiques effectués montrent que l'interaction masse (ApEC-Fe)–concentration (BM) est également significative.

VII-1-3-5 Effet de l'interaction Masse (ApEC-Fe)-Concentration

Les valeurs des coefficients (tableau 22) du modèle ont montré que parmi les différentes interactions seule l'interaction masse (ApEC-Fe)-concentration a un effet significatif sur le taux de décoloration du BM. Le signe négatif du coefficient de cette interaction ($b_{14} = -2,838$) traduit le fait qu'en augmentant conjointement la masse des ApEC-Fe et la concentration en BM on diminue par ricochet le taux de décoloration. L'effet de cette interaction sur la réponse est illustré par la figure 32.

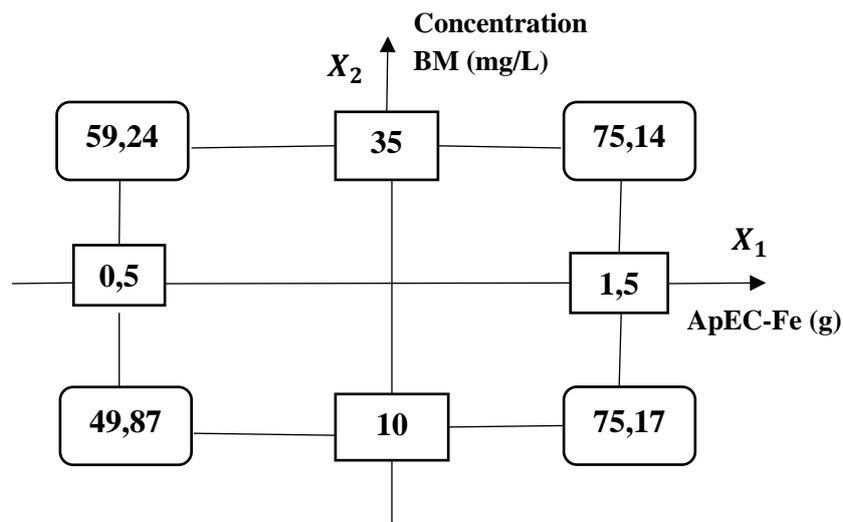


Figure 32: Interaction masse (ApEC-Fe)-concentration (b_{14})

La valeur 49,87 par exemple a été calculée en faisant la moyenne de toutes les réponses (tableau 20) ayant pour masse d'ApEC-Fe et pour concentration en BM respectivement de 0,5 g et 10 mg/L. Ces valeurs correspondent au bas niveau de ces facteurs dans le domaine expérimental. Les autres valeurs qu'on peut lire sur la figure (59,24 ; 75,14 et 75,17) ont été calculés sur le même principe. Cette figure nous montre qu'en fixant la masse d'ApEC-Fe à son bas niveau soit 0,5 g, l'augmentation de la concentration en BM de 10 à 35 mg/L permet d'accroître en moyenne le taux de décoloration de 9,37 % (de 49,87 % à 59,24 %). Par ailleurs, en fixant par exemple la concentration initiale en BM à son bas niveau (10 mg/L), l'augmentation de la masse d'ApEC-Fe de 0,5 à 1,5 g conduit également à augmenter le taux de décoloration de 25,3 %. Par conséquent, on peut dire les facteurs masse d'ApEC-Fe et concentration en BM ne sont pas indépendants l'un vis-à-vis de l'autre car en plus de s'influencer réciproquement, ils influencent ensemble de manière significative le taux de décoloration. Ces résultats montrent une fois de plus tout l'intérêt de la méthodologie des plans d'expérience dans l'étude des effets des facteurs. En effet, cette interaction (X_1X_4) mis en

évidence par la méthodologie des plans d'expériences aurait probablement été ignorée en adoptant la méthode classique (variation d'un seul facteur à la fois).

VII-1-3-6 Diagramme de Pareto

Le calcul des contributions relatives (P_i) a permis d'évaluer la part en pourcentage (%) de chaque facteur ainsi que celle des interactions sur la variation totale du taux de décoloration. Les contributions ont été calculées à partir de la formule de Pareto. La figure 33 présente le diagramme de Pareto des effets des facteurs sur la décoloration du BM. Pour les contributions des facteurs principaux ($X_1; X_2; X_3$ et X_4) sur la réponse étudiée, elles sont estimées respectivement à 44,81 %, 26,72 %, 11,81 % et 8,27 % soit au total 91,61 %. Quant à celle des différentes interactions du modèle ($X_1X_2; X_1X_3; X_1X_4; X_2X_3; X_2X_4$ et X_3X_4), elles sont respectivement de 4,62 % ; 1,80 % ; 1,33 % ; 0,30 % ; 0,25 % et 0,09 % soit 8,39 %. Ces résultats montrent clairement que les effets principaux sont largement supérieurs aux effets d'interactions du modèle. On peut donc conclure que la variation du taux de décoloration dépend fortement des valeurs prises par chacun de facteurs principaux.

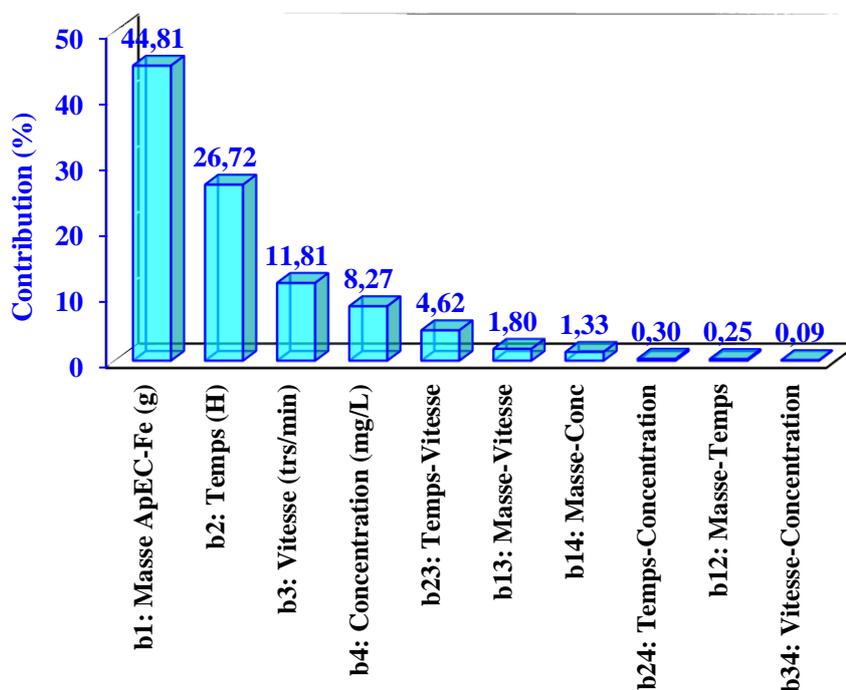


Figure 33: Diagramme Pareto des effets des adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de Fer (ApEC-Fe)

Bien que le modèle de 1^{er} degré utilisé décrit assez fidèlement la variation du taux de décoloration, il intègre cependant la non-linéarité à travers la présence des interactions (X_iX_j) dans son équation dont l'une en particulier s'avère significative (X_1X_4). Afin d'obtenir un meilleur ajustement du modèle, il serait donc plus judicieux de recourir à un plan de 2nd degré. En effet, les modèles de 2nd degré présentent l'avantage d'inclure en plus de la non-linéarité, les effets quadratiques (X_i^2) dans leur conception (Goupy et Creighton, 2006; Tinsson, 2010b).

VII-2 Optimisation de l'élimination du BM par adsorption sur les ApEC-Fe

VII-2-1 Plan Box-Benkhen (PBB)

Dans cette seconde partie de la modélisation de l'élimination du BM par adsorption sur ApEC-Fe, nous avons eu recours à un plan Box Benkhen (PBB). Ce plan de 2nd degré à l'instar du PCC, permet de mieux ajuster notre modèle tout en réalisant moins d'essais expérimentaux supplémentaires, soit 14 essais. Ces 14 essais se composent de 8 essais en étoiles avec ici un rayon $\alpha = \pm 2$, plus 6 essais (25 à 30) répétés au centre du domaine afin d'estimer l'erreur expérimentale. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 23.

Les valeurs du tableau montrent une importante variabilité (de 0 à 100 %) du taux de décoloration. Ce qui signifie que le domaine expérimental défini est sensible aux variations des facteurs choisis. En outre, la valeur du coefficient moyen de décoloration ($b_0 = 87,26$) indique que l'on observe en moyenne 87,26 % d'élimination du BM au cours des essais. Cette valeur élevée du coefficient b_0 réaffirme une fois de plus que le domaine expérimental choisi est d'un intérêt certain pour l'élimination du BM.

Signalons par ailleurs que la valeur de l'écart-type calculée pour la réponse étudiée est de 0,721. Cette valeur étant faible, on en déduit qu'il existe une distribution homogène des réponses obtenues autour de la moyenne (87,26 %) pour les 14 essais réalisés. La régression linéaire multiple a permis de calculer les coefficients du modèle quadratique. Ainsi, l'équation mathématique décrivant la variation du taux de décoloration peut s'écrire comme suit (R.VII.2):

$$Y(\%) = 87,258 + 13,070X_1 + 6,869X_2 + 5,682X_3 + 0,025X_4 - 12,272X_1^2 - 5,817X_2^2 - 5,916X_3^2 + 1,128X_4^2 + 0,432X_1X_2 - 1,544X_1X_3 + 2,009X_2X_3 - 2,351X_1X_4 + 0,951X_2X_4 + 0,159X_3X_4 \quad (\text{R.VII.2})$$

Tableau 23: Plan Box-Benkhen (PBB) pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes en Fer (ApEC-Fe)

Essais	Facteurs (U_i)				Réponse (Y)	
	U_1 : Masse ApEC-Fe (g)	U_2 : Temps (H)	U_3 : Vitesse (tours/min)	U_4 : Conc. BM (mg/L)	Conc. BM final (mg/L)	Décoloration BM Y_{exp} (%)
17	0	3,5	350	22,5	22,5	0,00
18	2	3,5	350	22,5	5,75	74,44
19	1	0,5	350	22,5	12,12	46,13
20	1	6,5	350	22,5	4,51	79,95
21	1	3,5	50	22,5	11,32	49,69
22	1	3,5	650	22,5	5,49	75,60
23	1	3,5	350	0	0,00	100,00
24	1	3,5	350	47,5	8,72	81,64
25	1	3,5	350	22,5	2,72	87,91
26	1	3,5	350	22,5	2,70	87,98
27	1	3,5	350	22,5	3,09	86,27
28	1	3,5	350	22,5	3,03	86,53
29	1	3,5	350	22,5	2,78	87,64
30	1	3,5	350	22,5	2,86	87,22

VII-2-2 Analyse statistique des résultats

Avant l'étape d'optimisation proprement dite, il est impératif d'analyser au préalable la qualité globale du modèle quadratique postulé. Cette analyse se fait au moyen d'outils statistiques comme l'ANOVA, le coefficient de détermination (R^2), la répartition des résidus etc. A cet effet, selon Tinsson (2010b) un modèle peut être considéré comme bien ajusté si la somme des carrés due aux résidus (*i.e.* à l'erreur d'ajustement) est inférieure au tiers (soit 33,33 %) de la somme des carrés due à la régression. Le tableau 24 présente l'ANOVA pour le modèle postulé. Dans ce tableau, la somme des carrés résiduels (résidus) est décomposée en ses composantes « Validité » et « Erreur ». On peut remarquer que la somme des carrés due à l'erreur soit 2,59988 est largement négligeable (0,021%) devant la somme totale du modèle estimée à 12362,3. Il faut noter que la valeur F (issue de la table de Fisher) concernant la régression du modèle à savoir 1593,9585 présente une très faible valeur de probabilité ($(Pr > F) \ll 0,01$). Cela voudrait dire que le modèle quadratique postulé pour prédire le taux de

décoloration dans le domaine expérimental est très significatif et ce à un niveau de confiance de 95 %.

Tableau 24: Analyse de la variance du plan Box-Benkhen (PBB)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Prob.> F
Modèle	11603,5	14	828,821	1593,9585	***
Résidus	758,886	15	50,5924		
Validité	756,286	10	75,6286	145,4461	***
Erreur	2,59988	5	0,51997		
Total	12362,3	29			

*** Prob> 99,99 %

Le coefficient de détermination (R^2) montre par ailleurs une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. En effet, le coefficient de détermination ($R^2=0,939$) du taux de décoloration est proche de 1 (tableau 25). En d'autres termes, le modèle empirique établi pour le taux décoloration est capable d'expliquer plus 93,9 % des variations observées. Or, selon Briton *et al.*, (2018) la valeur de R^2 devrait être d'au moins 0,80 pour avoir un bon ajustement du modèle. Avec une valeur de $R^2=0,939$ nous pouvons affirmer que le modèle de second degré est donc bien ajusté. De plus on a une valeur de $R^2_A=0,881$ élevée.

Tableau 25: Statistique des réponses du plan Box-Benkhen (PBB)

Ecart-type réponse	0,721
R^2	0,939
R_{aj}^2	0,881

La figure 35 présente les résultats théoriques de décoloration calculés à partir du modèle et ceux obtenus expérimentalement. La figure 34 montre qu'il existe un faible écart entre valeurs théoriques et les valeurs expérimentales pour l'ensemble des essais réalisés. Il existe donc une bonne corrélation entre les résultats prédits et ceux calculés à partir du modèle. Ces résultats nous permettent d'affirmer que le modèle établi simule de manière satisfaisante les variations observées.

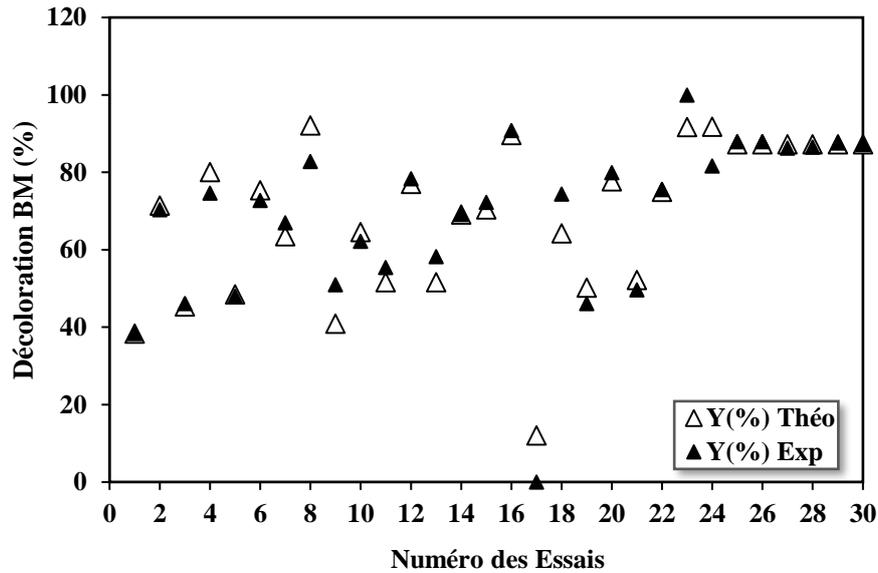


Figure 34: Comparaison entre valeurs prédites et expérimentales pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)

Cette bonne corrélation entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales se perçoit également à travers le calcul des résidus ($Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}$) du modèle. Le tableau 26 présente la répartition des résidus pour l'ensemble des 30 essais réalisés. On remarque que les résidus obtenus sont assez faibles d'une part et distribués selon la loi normale d'autre part (Tir, 2008). On peut donc dire sur cette base que les approximations faites en utilisant le modèle du 2nd degré sont satisfaisantes.

En définitive, on peut affirmer que tous les tests statistiques effectués montrent clairement que le modèle de 2nd degré postulé (modèle non-linéaire) pour décrire l'élimination du BM par les ApEC-Fe est bien ajusté. Etant statistiquement valide, ce modèle peut être utilisé dans la suite pour déterminer les conditions optimales de traitement.

Tableau 26: Résidus du modèle de 2nd degré pour l'élimination du BM par les ApEC-Fe

Essais	Y _{exp}	Y _{cal}	Résidus	Essais	Y _{exp}	Y _{cal}	Résidus
1	38,4	38,393	0,007	16	90,82	89,685	1,135
2	70,4	71,458	-1,058	17	0	12,032	-12,032
3	46,1	45,347	0,753	18	74,44	64,31	10,13
4	74,7	80,14	-5,44	19	46,13	50,254	-4,124
5	48	48,508	-0,508	20	79,95	77,729	2,221
6	72,8	75,396	-2,596	21	49,69	52,232	-2,542
7	67	63,5	3,5	22	75,6	74,96	0,64
8	82,8	92,115	-9,315	23	100	91,72	8,28
9	51	40,925	10,075	24	81,64	91,822	-10,182
10	62,23	64,588	-2,358	25	87,91	87,258	0,652
11	55,42	51,681	3,739	26	87,98	87,258	0,722
12	78,34	77,072	1,268	27	86,27	87,258	-0,988
13	58,26	51,678	6,582	28	86,53	87,258	-0,728
14	69,17	69,163	0,007	29	87,64	87,258	0,382
15	72,29	70,472	1,818	30	87,22	87,258	-0,038

VII-2-3 Analyse graphique des résultats

La représentation graphique de la variation du taux de décoloration du BM dans le domaine expérimental a permis d'obtenir les surfaces de réponses et les courbes d'iso-réponses. Les graphes correspondant à ces surfaces sont présentés dans les figures 35 et 36. L'analyse de ces figures permet de localiser de manière globale la zone dans laquelle pourrait éventuellement se trouver l'optimum recherché. Ainsi, en observant la figure 35 relative à la variation du taux de décoloration en fonction des facteurs masse ApEC-Fe et vitesse d'agitation, on s'aperçoit que les taux les plus élevés se situent dans la partie rouge de la surface de réponse. Autrement dit, pour avoir une meilleure adsorption du polluant en solution, il n'est pas nécessaire d'utiliser la quantité maximale d'adsorbant, soit 2 g. Il n'est pas indispensable par ailleurs de maintenir la vitesse d'agitation à son maximum, soit 650 tours/ min. De ce fait, des valeurs plus faibles de la masse d'ApEC-Fe et de la vitesse d'agitation devraient donc suffire pour obtenir une bonne décoloration du BM.

Quant à la figure 36, on peut remarquer que les surfaces obtenues présentent une allure générale plus complexe comparée à celle obtenue avec l'interaction masse d'ApEC-Fe-vitesse. En effet, le domaine en rouge correspond aux taux de décoloration les plus élevés (soit 80 % en moyenne) tandis que celui constituée par les autres couleurs (bleu, violet, etc.) correspond à des taux plus faibles. La courbe d'iso-réponse associée (Figure 37b) montre que l'ensemble des points expérimentaux à l'intérieur du domaine délimité par la ligne de niveau 0,80 devrait permettre d'atteindre 80 % de décoloration de la solution de BM. Cette méthode de recherche graphique des conditions optimales étant peu précise, nous opterons dans la suite du processus d'optimisation pour la méthode analytique, car beaucoup plus objective et plus rigoureuse.

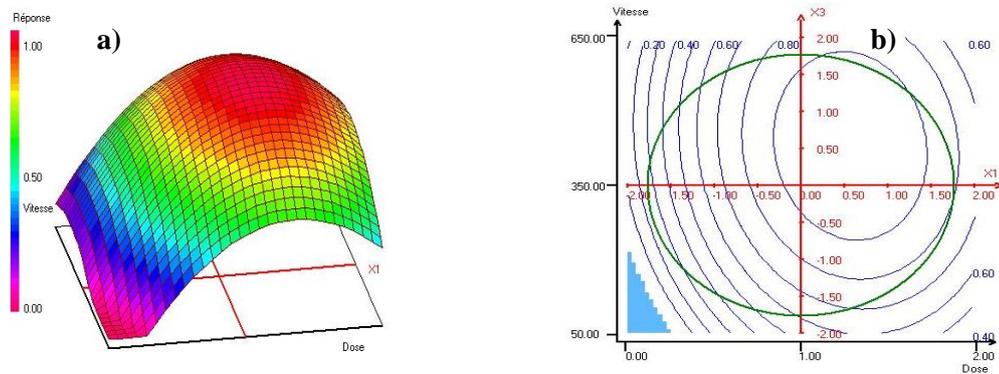


Figure 35: Surface de réponse et courbe d'iso-réponse pour l'interaction Masse (ApEC-Fe) – Vitesse (X_1X_3)

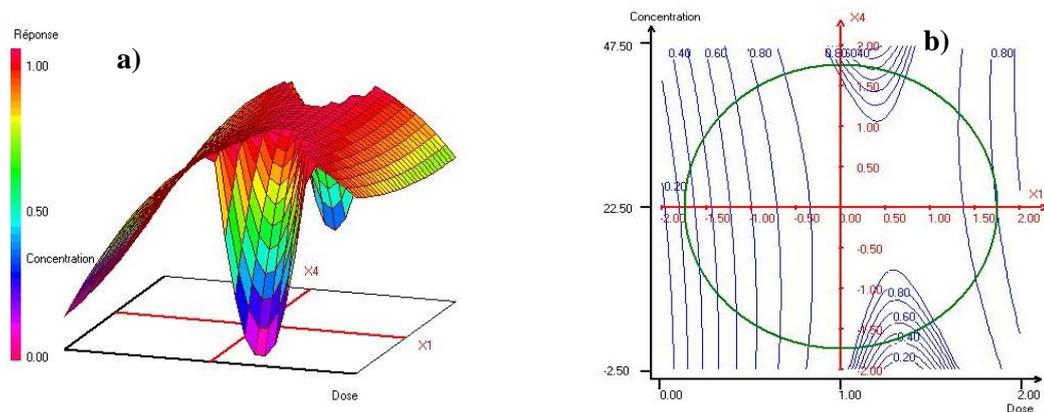


Figure 36: Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) pour l'interaction Masse (ApEC-Fe) – Concentration (X_1X_4)

VII-2-4 Détermination des conditions optimales

Plusieurs critères d'optimisation sont envisageables pour la recherche des conditions optimales selon l'objectif fixé au préalable. Dans notre cas, cet objectif a consisté à déterminer la combinaison des facteurs pour laquelle on devrait obtenir en théorie un taux de décoloration de 75 % (valeur cible). Après optimisation du modèle sur la base de ce critère énoncé, la solution proposée par le logiciel NemrodW est présentée au tableau 27.

Tableau 27: Conditions optimales pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)

Variables (X_i)	Valeurs Codées	Facteurs (U_i)	Valeurs Réelles	BM Cible (%)	Désirabilité (%)
X_1	0,530023	Masse (g)	1,27		
X_2	0,773035	Temps (H)	4,66	75	0,99
X_3	0,574424	Vitesse (tours/min)	436,16		
X_4	-0,524320	Concentration (mg/L)	15,95		

D'après la solution numérique proposée par le logiciel, pour avoir un taux de décoloration de 75 %, il est nécessaire de fixer les conditions opératoires suivantes : 1,27 g de l'adsorbant (ApEC-Fe) ; 4,66 heures de contact; vitesse d'agitation de 436,16 tours /min et une solution de concentration initiale à 15,95 mg/L. Une fois les conditions optimales déterminées, l'ultime étape dans le processus d'optimisation du modèle consiste à vérifier expérimentalement les résultats prédits. Ainsi, afin de valider le modèle, des essais en triplicata ont été réalisés à partir des conditions optimales prévues. Les résultats obtenus à l'issu de ces essais de validation sont présentés dans le tableau 28.

Tableau 28: Validation du modèle mathématique pour l'élimination du BM par les adsorbants préparés par électrocoagulation avec des électrodes de fer (ApEC-Fe)

Essais	BM final (mg/L)	Décoloration (%)	Moyenne (%)	Cible (%)
31	4,03	68,90432		
32	3,84	70,37037	70,576	75
33	3,57	72,45370		

Les résultats montrent que le taux moyen de décoloration obtenu expérimentalement en appliquant les conditions optimales (70,58 %) est inférieur à la réponse prédite par le modèle (75 %). Cette différence pourrait s'expliquer probablement par le manque d'ajustement du modèle (erreurs systématique et aléatoires) d'une part et d'autre part par la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Il n'en demeure pas moins que ces résultats restent globalement proches de ceux prédits par le modèle, ce qui démontre une fois de plus la bonne qualité (descriptive et prédictive) du modèle mathématique établi.

Il est également intéressant de noter que la valeur de la désirabilité calculée (0,99) est très proche de 1 (Goupy et Creighton, 2006). Cette valeur élevée de la désirabilité montre que lors de la recherche des conditions optimales de traitement, quasiment aucun compromis n'a été fait pour satisfaire au critère d'optimisation imposé. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude peuvent être comparés à ceux issus de la littérature tels que présentés au tableau 29. L'analyse de ce tableau montre que les conditions de préparation des adsorbants par procédé EC varient d'une étude à l'autre. En effet, si au niveau des électrodes ce sont principalement les paires Fe/Fe ou Al/Al qui sont utilisées, pour les électrolytes on en rencontre plusieurs types. Les différents taux de décoloration obtenus pourraient s'expliquer par les conditions opératoires adoptées et la nature des phases présentes dans les adsorbants préparés.

Tableau 29: Comparaison des performances des adsorbants préparés par électrocoagulation en utilisant des électrodes de Fer (ApEC-Fe) avec les données de la littérature

Electrode	Electrolyte	Préparation	Colorant	Résultats	Auteurs
Al/Al	Eau géothermale riche en Bore	Calcination : 500°C-4H ; Séchage: 105°C-2H	Bomaplex Red CR-L (50 mg/L)	> 99 %	(Yilmaz <i>et al.</i> , 2011)
Fe/Fe; Al/Al	NaCl(10 ⁻² M) pH = 7	Séchage : < 50°C N ₁ ; N ₂ ; N ₃ ; N ₄ ; N ₅	Trypan Blue (8,73 mg/L)	97-99%	(Zidane <i>et al.</i> , 2014)
Al/Al	S ₁ (NaOH:7,510 ⁻³ M); S ₂ (NaCl: 10 ⁻² M) ; S ₃ (S ₁ + S ₂)	12V; 300 min; Décantation: (24H) Séchage :105°C (24H)	Red 14 (50 mg/L)	S ₁ : 65,9 % S ₂ : 96,4 % S ₃ : 77,8 %	(Zidane <i>et al.</i> , 2008)
Fe/Fe	Na ₂ SO ₄ (0,5 g/L)	3A-3H; Décantation : 24H ; Séchage: 105°C-24H ; Tamisage : 125 ≤ Φ ≤ 250 μm	Bleu de Méthylène (BB9): 15,95 mg/L	70,58 %	Cette étude

Conclusion partielle

A l'issue de ce chapitre plusieurs points clés peuvent être retenus. L'application de la méthodologie des plans d'expérience nous a permis de modéliser et d'optimiser l'élimination du BM par les ApEC-Fe. L'étude de l'effet des facteurs a montré que dans le domaine expérimental choisi, tous les quatre facteurs principaux (masse (ApEC-Fe), temps de contact, vitesse d'agitation et concentration) ainsi que l'interaction masse (ApEC-Fe)-concentration sont significatifs. Il ressort en particulier de l'analyse des coefficients du modèle mathématique que ces facteurs doivent être fixés à leur niveau haut pour avoir une meilleure décoloration de la solution de BM. Après optimisation du modèle, le logiciel a proposé les conditions optimales suivantes: 1,27g pour la masse des ApEC-Fe, 4,66 heures pour le temps de contact, 436,16 tours/min pour la vitesse d'agitation et enfin 15,95 mg/L pour la concentration en BM. Les valeurs expérimentales obtenues (70,58 % de décoloration) se sont révélées assez proches de celles prédites par le modèle mathématique (75 %) démontrant ainsi la qualité du modèle postulé pour décrire l'élimination du BM par les ApEC-Fe. Jusqu'à présent, la capacité d'élimination du BM par adsorption sur des hydroxydes métalliques électrogénérés a été étudiée en l'absence de champ électrique. Or, au cours du traitement par EC, ces hydroxydes métalliques électrogénérés sont soumis continuellement à un champ électrique qui pourrait permettre d'accroître de manière significative l'efficacité du traitement. Nous envisageons donc dans la suite du travail d'appliquer le procédé EC afin d'améliorer l'efficacité de l'élimination du BM comparativement au traitement par adsorption sur des hydroxydes métalliques électrogénérés.

Chapitre VIII : Elimination du Bleu de Méthylène par électrocoagulation

L'efficacité du procédé d'électrocoagulation (EC) dépend des valeurs des paramètres opératoires tels que la vitesse d'agitation, la distance inter-électrode, le mode de connexion électrique, le temps d'électrolyse, le pH de la solution, etc. Dans ce chapitre, il s'agira de comprendre de quelle manière la variation de ces paramètres opératoires pourrait influencer l'élimination du bleu de méthylène (BM). Les résultats de cette étude devraient donc permettre de mieux appréhender les contraintes liées à l'application du procédé EC ainsi que les dispositions pratiques à prendre en vue d'assurer une bonne décoloration des solutions de BM.

VIII-1 Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du BM

La détermination de la vitesse optimale d'agitation a été faite par la mesure du taux d'élimination du BM pour différentes vitesses d'agitation (de 0 à 1100 tours/min). La figure 37 présente les résultats obtenus en utilisant des électrodes en fer et en aluminium.

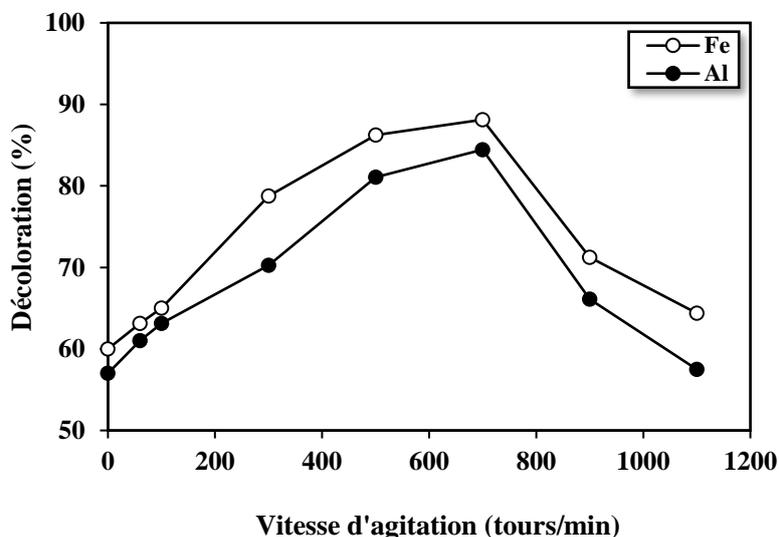


Figure 37: Variation de la vitesse d'agitation sur l'élimination du BM avec des électrodes en fer et en aluminium fonctionnant en mode monopolaire ($I = 2A$; $BM = 50 \text{ mg/L}$; $t = 30 \text{ min}$)

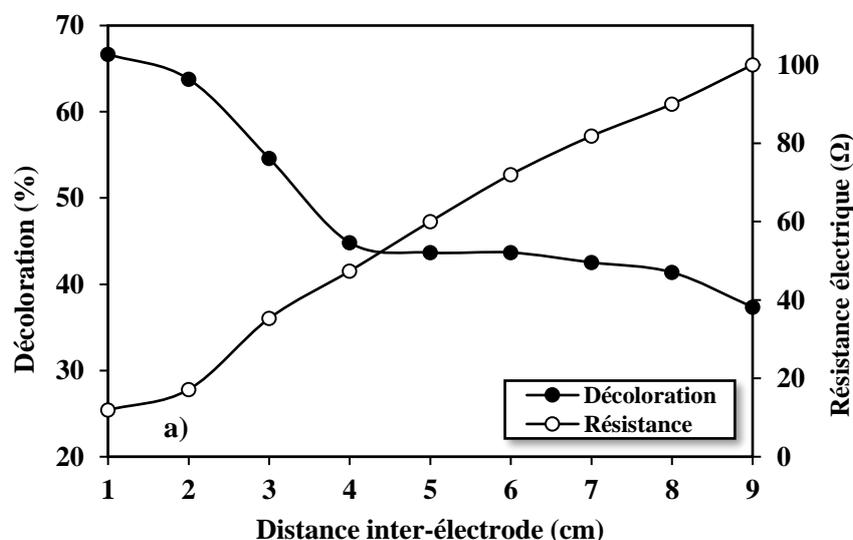
Les courbes d'évolution de la solution de BM présentent deux phases. La première phase est caractérisée par un accroissement progressif du taux de décoloration lorsque la vitesse d'agitation varie (de 0 à 700 tours/min) et ceci quel que soit l'électrode utilisée. Cela pourrait

s'expliquer par le fait que l'accroissement de la vitesse d'agitation favorise d'une part, le rassemblement des micro-flocs en flocs plus volumineux et d'autre part, elle améliore le contact des molécules de BM dispersées en solution avec ces flocs. Dans la seconde phase, on observe une diminution progressive du taux de décoloration à partir de 700 tours/min où ce taux est maximal (88,12 % pour les électrodes de fer et 84,45 % pour l'aluminium) jusqu'à 1100 tours/min. Cette diminution résulterait probablement de la fragilité des flocs d'hydroxydes métalliques en solution. En effet, une trop forte vitesse d'agitation augmente les probabilités de collisions entre les flocs, ce qui entraîne leur destruction ou leur brisement. Dans notre étude, cette valeur optimale de la vitesse d'agitation a donc été fixée à 700 tours/min. L'effet de la vitesse d'agitation a également été étudié par Rathinam *et al.*, (2015). Les résultats de ses travaux montrent que la vitesse d'agitation optimale pour l'élimination de la Rhodamine B par EC est de 250 tours/min. Au-delà de cette vitesse, ils ont observé une diminution du taux d'élimination du polluant.

VIII-2 Effet de la distance inter-électrode

VIII-2-1 Effet de la distance inter-électrode sur la résistance électrique

Dans le but d'étudier l'effet de la variation de la distance inter-électrode (d_{IE}) sur la performance du procédé EC, la distance a été variée de 1 cm à 9 cm par pas de 1 cm. Le taux de décoloration du BM et la variation de la résistance électrique dans la solution en fonction de la distance ont été observés. La figure 38 présente les résultats obtenus.



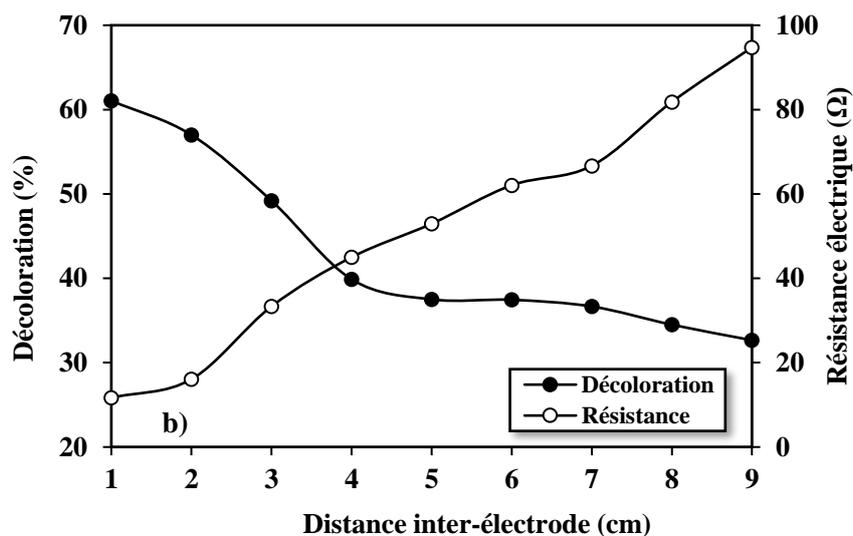


Figure 38: Variation du taux de décoloration et de la résistance électrique en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b).
($I = 3A$; $BM=50 \text{ mg/L}$; $t = 30 \text{ min}$; $V = 700 \text{ tours/min}$)

Les courbes de variation du taux de décoloration en fonction de la distance entre les électrodes présentent deux phases quel que soit le type d'électrode. La figure 39a (électrode en fer) montre une diminution rapide du taux de décoloration passant de 66,67% à 44,83 % lorsque la distance électrode varie de 1 à 4 cm. Au-delà de 4 cm d'écart entre les électrodes, on note l'existence d'un palier où le taux de décoloration demeure relativement constant. La mesure de la résistance électrique dans la solution montre plutôt une évolution inverse. En effet, cette résistance électrique de la cellule électrolytique évolue de 11,92 Ω à 100 Ω lorsque la distance inter-électrode varie de 1 à 9 cm.

La bonne circulation du courant électrique au sein de la solution électrolytique est une condition *sine qua non* à l'efficacité du procédé électrochimique EC. En effet, pour assurer cette bonne circulation, la résistance électrique dans la solution doit être minimisée. Cette résistance électrique étant proportionnelle à la distance inter-électrode, l'augmentation de cette dernière entraîne par conséquent une baisse de l'intensité de courant qui limite l'électro-dissolution anodique. Dans ces conditions, les anodes n'arrivent donc plus à libérer suffisamment d'agents coagulants dans le milieu. Cela expliquerait la réduction progressive du taux de décoloration. Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Phalakornkule *et al.*, (2010) qui, en testant différentes distances inter-électrodes (5; 8 et 12 mm), ont observé un meilleur taux d'élimination ($\geq 90\%$) des colorants RB 140 et DR1 pour la distance de 8 mm. Comme on peut le constater, le fait d'accroître la distance inter-électrode rend plus difficile le passage du

courant électrique dans la solution. Les ions qui assurent le passage du courant dans la solution doivent alors vaincre une résistance électrique plus importante.

VIII-2-2 Effet de la distance inter-électrode sur le pH

Au cours du processus d'EC on observe généralement une augmentation du pH final de la solution consécutive à la formation des ions OH^- par réduction de H_2O à la cathode. On dit que le milieu réactionnel tend à s'alcaliniser (Pallier, 2008). La figure 39 présente l'évolution du taux de décoloration et du pH final de la solution en fonction de la distance inter-électrode.

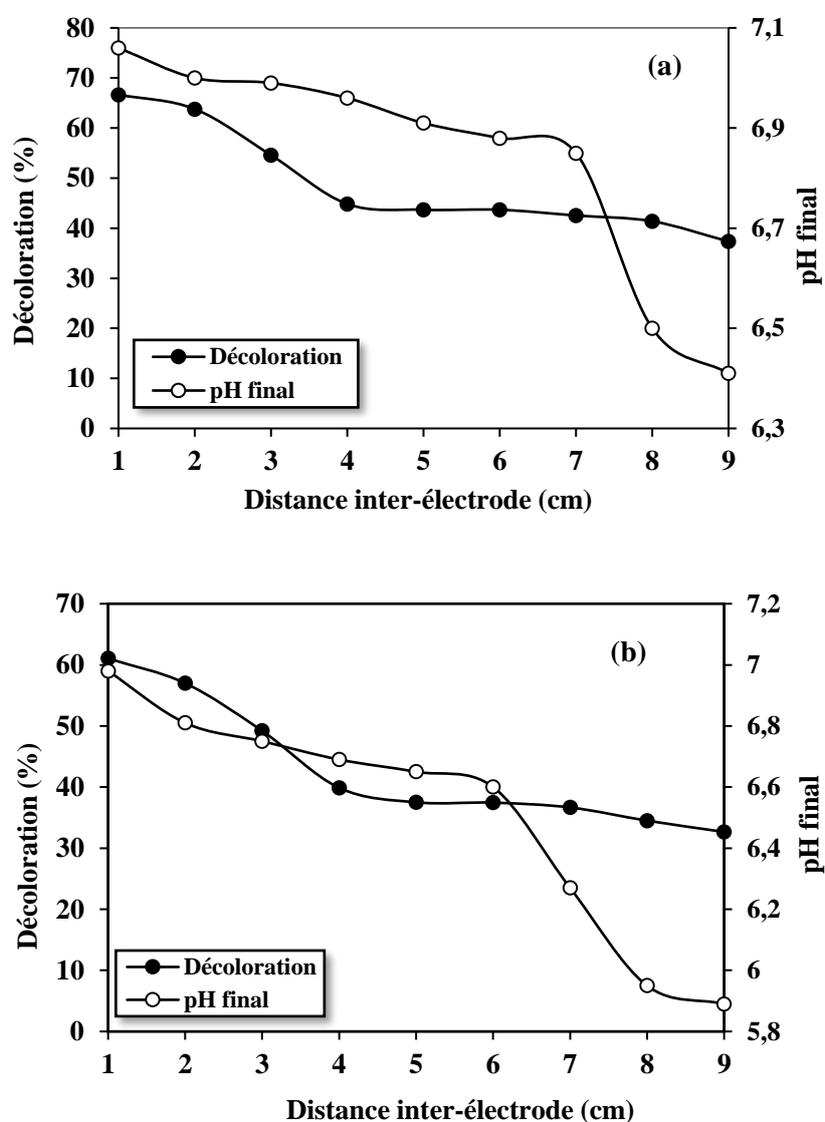
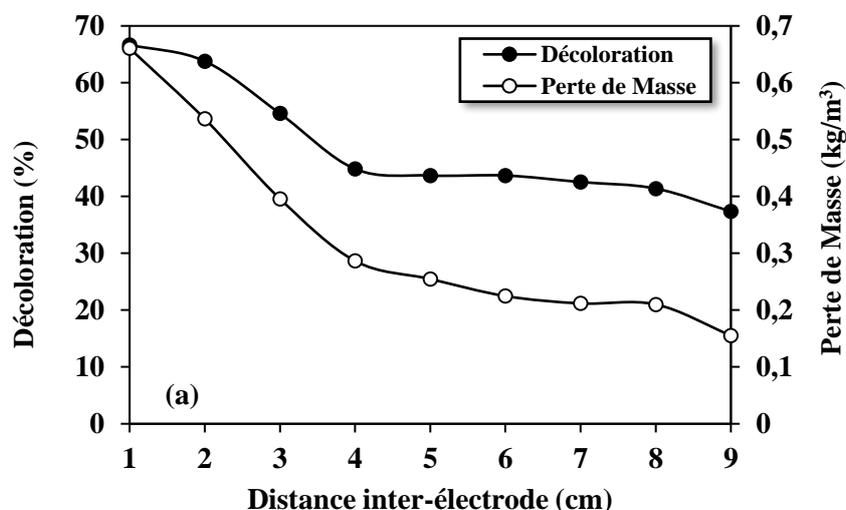


Figure 39: Variation du taux de décoloration et du pH final en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b) ($I=3\text{A}$; $\text{BM}=50\text{ mg/L}$; $t=30\text{ min}$; $V=700\text{ tours/min}$)

Les courbes de la figure 39 indiquent une baisse continue du pH avec l'augmentation de la distance inter-électrode quel que soit le type d'électrode (fer ou aluminium). En effet, dans le cas du fer, le pH final de la solution diminue de 7,06 à 6,41 lorsque la distance inter-électrode varie de 1 à 9 cm. L'augmentation de la distance entre électrodes entraîne une augmentation de la résistance électrique du milieu et donc une diminution de l'intensité de courant appliquée. L'intensité de courant étant réduite, il y a donc de moins en moins d'ions OH^- libérés dans le milieu réactionnel, d'où la diminution du pH de la solution après traitement (Merzouk *et al.*, 2010).

VIII-2-3 Effet de la distance inter-électrode sur la perte de masse anodique

L'augmentation de la distance entre les électrodes affecte également la réaction d'oxydation se produisant à l'anode. Cette influence est illustrée par la figure 40.



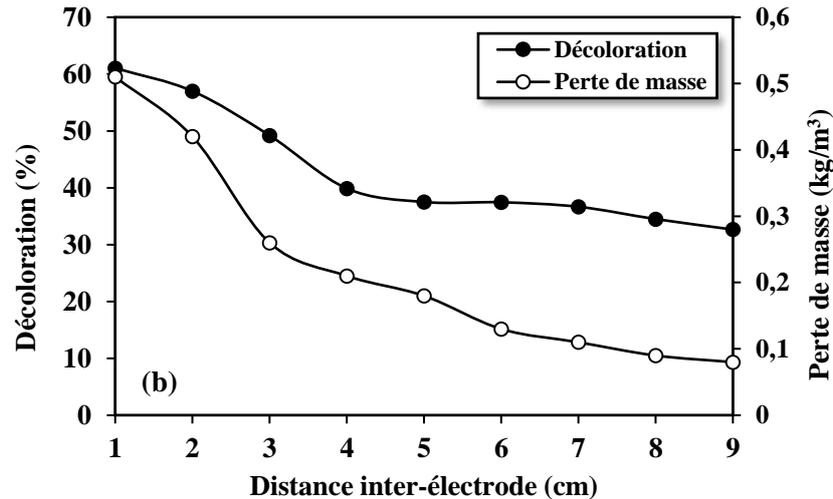


Figure 40: Variation du taux de décoloration et de la perte de masse anodique en fonction de la distance inter-électrode pour les électrodes en fer (a) et en aluminium (b) ($I=3A$; $BM= 50mg/L$; $t= 30$ min ; $V= 700$ tours/min)

Ces figures montrent une diminution du taux de décoloration et de la perte de masse anodique au fur et à mesure que s'accroît la distance inter-électrode. Le suivi de la perte de masse anodique dans le cas du fer (figure 41a) montre une baisse de 0,66 g à 0,155 g lorsque la distance inter-électrode augmente de 1 à 9 cm. Cette diminution de la perte de masse anodique peut s'expliquer par la loi de Faraday (R.II.2). La perte de masse anodique au cours du processus électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant (i) appliquée (Van Genuchten *et al.*, 2017). Cependant, l'augmentation de la distance inter-électrode entraîne une augmentation de la résistance électrique de la solution comme le montre la figure 39. Cette augmentation de la résistance électrique entraîne une diminution de l'intensité de courant entraînant par ricochet un ralentissement de la dissolution de l'anode qui libère de moins en moins d'ions Fe^{2+} ; Fe^{3+} ou Al^{3+} en solution. Autrement dit, la perte de masse anodique devient de moins en moins importante au fur et à mesure que s'accroît la distance inter-électrode. L'étude de l'effet de la distance inter-électrode montre que la distance de 1 cm offre la meilleure efficacité pour l'élimination du BM. Cette valeur de 1 cm a donc été retenue dans la suite de cette étude.

VIII-3 Effet du pH initial sur l'élimination du BM

Parmi les facteurs susceptibles d'influencer la qualité du traitement par EC, le pH initial de la solution tient une place de choix étant donné son rôle déterminant dans la stabilité des différentes espèces chimiques formées *in-situ* (Chen, 2004; Daneshvar *et al.*, 2004). Dans le

but de vérifier cette hypothèse nous avons suivi le taux de décoloration du BM en fonction de la valeur du pH de la solution à traiter. La figure 41 présente les résultats obtenus.

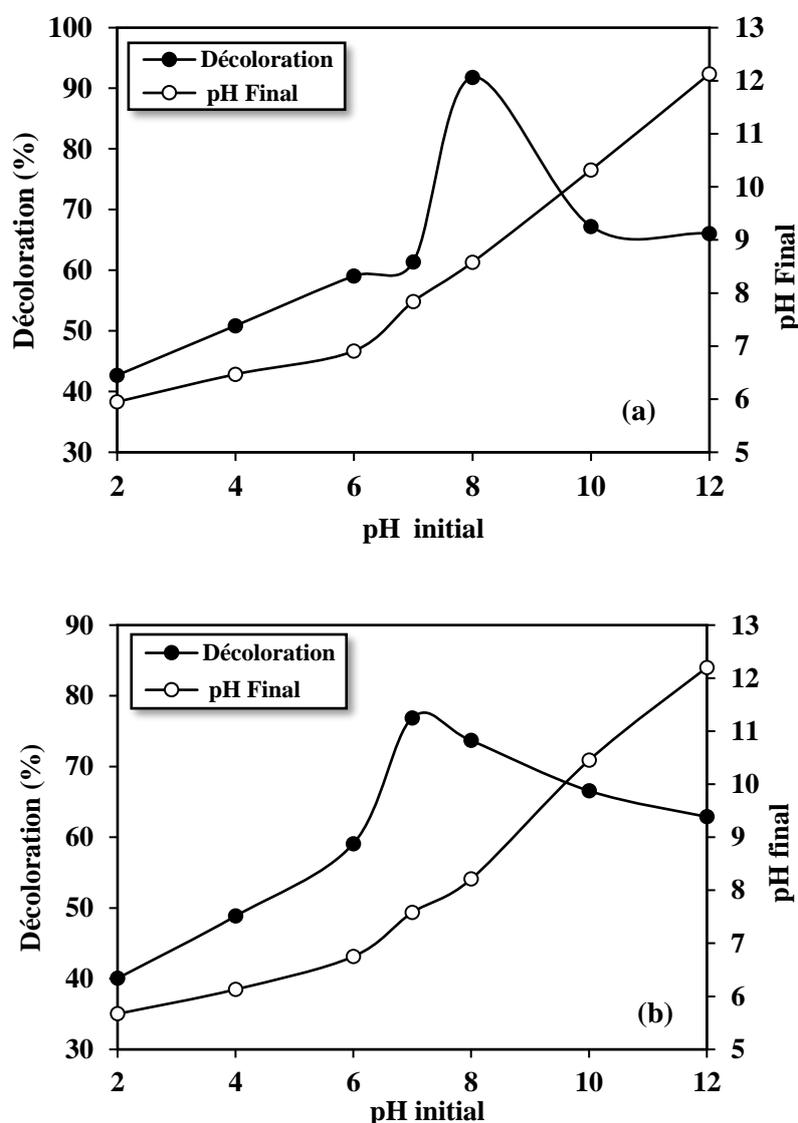


Figure 41: Variation du taux de décoloration en fonction du pH initial pour les électrodes de fer (a) et en aluminium (b) fonctionnant en configuration Monopolaire (BM=50 mg/L; t=30 min; d=1cm; V=700 tours/min)

La courbe d'évolution du taux d'élimination du BM pour les électrodes de fer montre une faible variation entre les pH 2 et 5. A partir de pH 4, on enregistre une légère hausse du taux de décoloration jusqu'à pH 8 où on observe l'apparition d'un pic correspondant à 91,81% (figure 42a). Après ce pic (pH= 8), le taux de décoloration diminue pour atteindre la valeur de 67,25% à pH 10. La courbe obtenue avec l'électrode d'aluminium présente une allure similaire à celle du fer (figure 42b). Elle indique dans une première partie une augmentation du taux de

décoloration passant de 40,05 % (pH= 2) à 59,08 % (pH=6). A pH 7, l'on note la présence d'un maximum correspondant à 76,86% de décoloration. Après pH 7, l'on enregistre par contre une diminution continue du taux de décoloration jusqu'à 62,89 % pour une valeur de pH initial égale à 12. Ces résultats pourraient s'expliquer par les spéciations respectives du fer et de l'aluminium en solution. En effet, dans le cas du fer l'analyse du diagramme de répartition des espèces hydroxylées montre que ce sont les complexes cationiques $\text{Fe}(\text{OH})^+$; $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ qui prédominent dans le milieu jusqu'à pH 4. Or, le BM étant un colorant cationique, l'affinité de ce dernier vis-à-vis de ces complexes cationiques présents en solution demeure limitée en raison d'une probable répulsion électrostatique. Ceci expliquerait les faibles taux de décoloration enregistrés dans cette gamme de pH.

A partir de pH 4 commence la formation en solution des hydroxydes métalliques de fer à savoir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Sahu *et al.*, 2014). Ces espèces chimiques dotées de bonnes capacités d'adsorption sont peu solubles jusqu'à pH 8 où elles deviennent majoritaires dans le milieu. Ces hydroxydes de fer sont capables d'éliminer rapidement les molécules de BM par des phénomènes de complexation ou par attraction électrostatique (Lemlikchi, 2012). C'est donc probablement l'abondance de ces espèces qui expliquerait le fort taux de décoloration observé à pH 8. Au-delà de pH 8, ces espèces deviennent minoritaires au profit de complexes anioniques tels que $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$; $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ qui se forment progressivement en solution (Singh et Arora, 2011). Selon Drogui *et al.* (2011), ces complexes seraient moins efficaces que les hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$) dotés d'une meilleure capacité d'adsorption des polluants en solution, d'où la chute du taux de décoloration que l'on observe aux pH 10 et 12.

Dans le cas de l'aluminium le diagramme de solubilité des espèces chimiques montre que ce sont les formes ioniques telles que Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ qui prédominent jusqu'à pH 5. Etant donné que les charges positives portées par ces espèces sont de même nature que celle du BM (colorant cationique), il existerait donc une certaine répulsion électrostatique conduisant à une faible élimination du BM. Dans l'intervalle de pH compris entre 5 et 8, c'est plutôt l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui devient l'espèce majoritaire en solution soit 95 % à pH 6,5 au détriment des complexes cationiques (Bensaïd, 2009). Cette espèce possède tout comme les hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$), une bonne capacité d'adsorption des polluants en solution. Le taux maximal de décoloration observé serait lié par conséquent à la stabilité de la forme chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$ et à son fort pouvoir adsorbant. Cependant, $\text{Al}(\text{OH})_3$ étant une espèce

amphotère, elle est facilement convertie en ion aluminate (Al(OH)_4^-) en milieu alcalin (Emamjomeh *et* Sivakumar, 2009; Merzouk *et al.*, 2010). Moins efficace que la forme acide (Al(OH)_3) et désormais majoritaire à plus de 90 % dans le milieu, la formation des ions aluminates et des espèces anioniques comme Al(OH)_5^{2-} à $\text{pH} > 11$ entraînerait par conséquent la réduction du taux de décoloration. Parallèlement au taux de décoloration, le pH final après traitement a été mesuré en fonction du pH initial fixé. On remarque ici également une augmentation du pH final quel que soit le type d'électrode utilisé. Cela peut s'expliquer par la production des ions OH^- par réduction des molécules d'eau à la cathode (Singh *et al.*, 2013).

VIII-4 Durée de vie des électrodes

Au cours du traitement par EC les anodes sont progressivement consommées. Il s'agit ici d'estimer le temps à partir duquel celles-ci devraient être renouvelées. La figure 42 présente la variation des pertes de masse en fonction du temps pour une intensité de courant de 1A. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation des pertes de masse théorique est linéaire. En revanche, l'évolution des pertes de masse déterminées expérimentalement apparaît irrégulière. Cette différence pourrait s'expliquer par les conditions expérimentales de l'étude. En effet, selon Daghrir, (2010) les pertes de masse prédites par la théorie de Faraday peuvent être influencées par plusieurs paramètres tels que l'état de la surface de l'électrode (rugueux ou lisse), le développement de film à la surface, la présence d'espèces comme les ions Cl^- qui peuvent attaquer directement les électrodes et accentuer la dissolution anodique, la résistance du matériau ou encore la configuration électrique adoptée (MP; BP).

Par ailleurs, il faut noter que la perte de masse anodique dépend de la nature du matériau retenu à l'anode. En effet, quel que soit le mode de connexion choisi (MP ou BP), les pertes de masse mesurées avec les électrodes en fer sont globalement supérieures à celles obtenues avec l'aluminium. Cet écart serait lié à l'aptitude à la dissolution plus importante des électrodes du fer par rapport à l'aluminium (Chen, (2004)). De plus, d'après la loi de Faraday, lorsqu'une charge électrique équivalente à un Faraday traverse une anode, une quantité de 9 g d'aluminium est dissoute contre 28 g dans le cas du fer. Par ailleurs, le fer ayant une masse molaire ($M_{\text{Fe}} = 55 \text{ g. mol}^{-1}$) pratiquement égale au double de celle de l'aluminium ($M_{\text{Al}} = 27 \text{ g. mol}^{-1}$) donne des pertes de masse plus importantes dans les mêmes conditions expérimentales (Zongo, 2009).

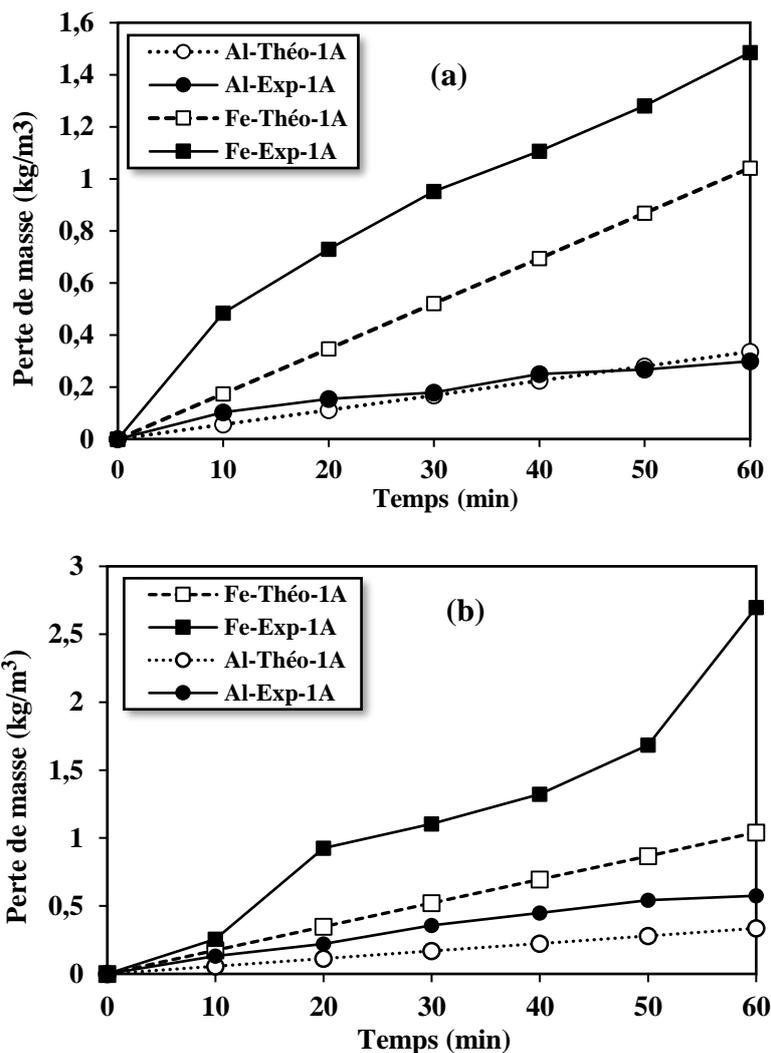


Figure 42: Comparaison entre les pertes de masse théoriques et expérimentales pour des électrodes en fer et en aluminium fonctionnant en configuration Monopolaire (a) et Bipolaire (b) (BM=50 mg/L; d=1cm; V=700 tours/min)

Après traitement, on observe des dépôts à la surface des cathodes. La figure 43 montre les cathodes encrassées à la fin du traitement.



Figure 43: Encrassement des cathodes en fer après traitement par EC

À partir des données relatives à la perte de masse anodique, il est possible de calculer la durée de vie des électrodes afin de mieux anticiper leur remplacement à terme. Sachant que dans cette étude, la masse initiale d'une électrode de fer avant utilisation est de 100 g ($L=11$ cm ; $l=10$ cm ; $e=0,1$ cm) il faudrait pour une intensité de 1 A, 143,97656 heures (\cong 144 heures) d'électrolyse pour que celle-ci soit totalement consommée. Mais, dans la pratique les électrodes sont renouvelées au bout de 80 % de perte de leur masse initiale (Daghrir, 2010). Ce qui revient à dire que les électrodes de fer devraient en théorie être remplacées après 115,18125 heures (\cong 116 heures ou 6960 minutes) de fonctionnement. En appliquant ces mêmes hypothèses aux électrodes d'aluminium l'on pourrait estimer à 238,27161 heures (\cong 239 heures ou 14340 minutes) le délai pour leur remplacement.

VIII-5 Siccité des boues

Plusieurs filières de traitement ou de valorisation des boues (séchage, compostage, épandage, stabilisation, etc.) sont envisageables en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des contraintes techniques, économiques et environnementales. Pour ce faire, il est indispensable de connaître préalablement le taux d'humidité des résidus métalliques autrement dit leur siccité. La siccité correspond à la quantité de boue sèche rapportée à la quantité de boue humide générée après traitement (Lambert *et al.*, 2014). L'échantillon de boue choisi pour la mesure de cette grandeur est issu d'un essai de 60 minutes de traitement en imposant un courant de 1 A avec des électrodes de fer. Ces boues métalliques obtenues après traitement sont de couleur bleu foncée et se présentent sous la forme d'une masse compacte. La figure 44 présente les boues obtenues après traitement.

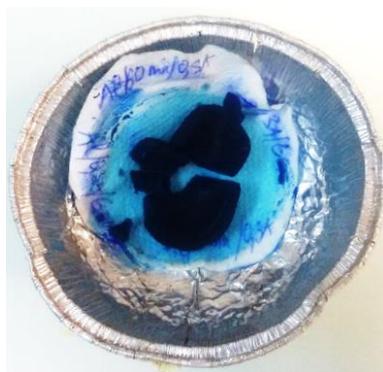


Figure 44: Boues obtenues après traitement par EC avec des électrodes de fer (50 mg/L; $I=1A$; $t = 60$ min)

La couleur bleue foncée de ces boues traduit ici le piégeage des molécules de BM à la surface des floccs d'hydroxydes métalliques générés après traitement par EC (figure 45). Le calcul de la siccité a permis d'obtenir une valeur de 10,52 %. Selon Kombila (2013), des boues possédant une siccité de (12 ± 1) % peuvent être considérées comme des résidus solides facilement transportables. Par conséquent, les boues d'EC produites n'auraient pas besoin de subir une étape supplémentaire de déshydratation avant un éventuel traitement par stabilisation. Cela contribuerait ainsi à réduire les coûts liés à leur gestion. La figure 45 montre la décantation rapide des floccs d'hydroxydes métalliques à la surface desquelles les molécules de BM ont été adsorbées après traitement par EC. Cette décantation participe à la décoloration de la solution.

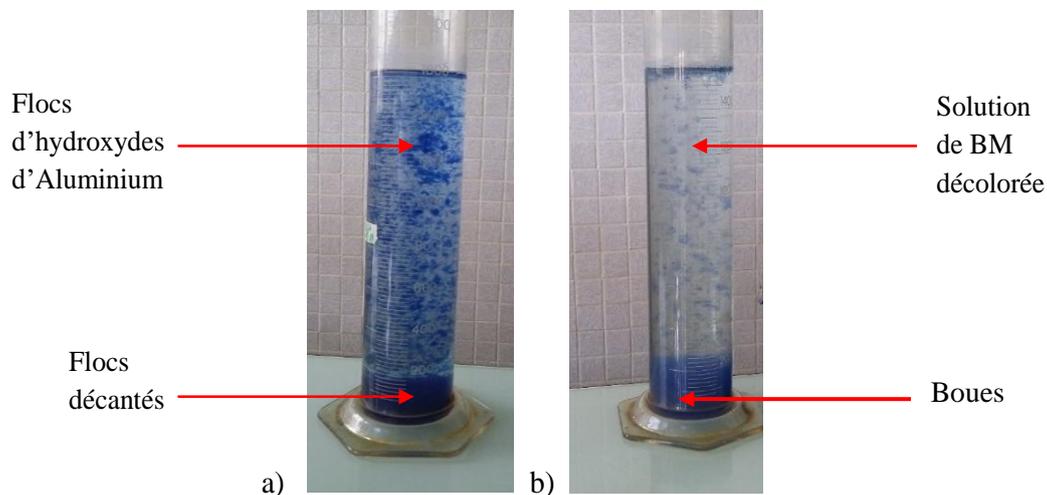


Figure 45: Décantation des floccs d'hydroxydes d'aluminium 5 min (a) puis 10 min (b) après traitement par électrocoagulation

Conclusion partielle

L'étude du procédé EC a permis de montrer que son efficacité dépend de plusieurs paramètres opératoires. Ainsi, on retiendra qu'il existe une vitesse optimale d'agitation du système estimée à 700 tours/min. Aussi, afin de limiter la résistance due à une distance inter-électrode trop importante, un rapprochement maximal des électrodes ($d_{IE} = 1$ cm) doit-il être privilégié. Concernant l'effet du pH initial sur l'efficacité du traitement, les résultats obtenus ont montré qu'il est avantageux de fixer le pH de la solution à 7 et 8 lorsqu'on utilise respectivement des électrodes d'aluminium et de fer. En outre, les boues produites pourront être traitées plus facilement en raison d'une siccité relativement élevée (10,52 %).

Bien que cette étude ait mis en évidence l'importance de certains paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé EC, elle ne permet pas de la modéliser et de l'optimiser aisément car les différentes interactions, par exemple, qui pourraient exister entre les facteurs sont négligées. Il apparaît donc nécessaire d'envisager une autre approche comme les plans d'expérience afin d'atteindre cet objectif.

Chapitre IX : Modélisation et optimisation de l'élimination du Bleu de Méthylène par procédé d'électrocoagulation

Cette partie du travail concerne l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience pour la modélisation et l'optimisation du procédé EC. Il s'agira d'abord d'étudier à l'aide d'un plan factoriel complet (PFC) l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé en fixant les valeurs de la vitesse d'agitation, de la distance inter-électrodes et du pH étudiés au chapitre précédent. Ensuite, nous procéderons à la recherche des conditions optimales de traitement à partir d'un modèle mathématique établi. Le mécanisme d'élimination sera également abordé dans ce chapitre à travers l'étude des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption. Enfin, les conditions optimales obtenues seront appliquées au traitement des eaux usées d'industrie textiles.

IX-1 Modélisation de l'élimination du BM par procédé EC

IX-1-1 Plan factoriel complet

Quatre facteurs principaux ont été sélectionnés à partir des résultats du chapitre précédent pour modéliser l'élimination du BM par procédé EC, à savoir la concentration de la solution (U_1), l'intensité de courant (U_2), le temps d'électrolyse (U_3) et le type d'électrode (U_4) (Karimifard et Moghaddam, 2018). L'ensemble des différentes combinaisons effectuées à partir des niveaux des facteurs a conduit à réaliser pour le plan factoriel complet ($2^{k=4}$) un total de seize expériences. Le tableau 30 présente à cet effet, le plan d'expérience ainsi que la réponse associée (taux de décoloration %) à chaque essai réalisé. La réponse expérimentale est représentée par un modèle polynomial linéaire avec interaction :

$$Y(\%) = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{j \neq i}^{k-1} \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i X_j + e_i \quad (\text{R. IX. 1})$$

Dans cette équation, Y représente la réponse expérimentale, X_i la variable codée (1 ou +1), b_i représente l'estimation de l'effet principal du facteur i , tandis que b_{ij} représente l'estimation de l'effet d'interaction entre les facteurs i et j . Les coefficients du modèle polynomial calculés au moyen du logiciel NemrodW ont permis d'établir l'équation R. IX.2 :

$$Y1(\%) = 67,36 - 6,323 X_1 + 4,380 X_2 + 5,448 X_3 - 3,122 X_4 + 0,9118 X_1X_2 - 0,6769 X_1X_3 - 0,2467 X_1X_4 + 2,015 X_2X_3 - 0,3746 X_2X_4 - 0,2063 X_3X_4 \quad (\text{R. IX. 2})$$

La variation du taux de décoloration de la solution de BM montre que le domaine expérimental choisi est sensible aux différents facteurs retenus pour cette étude. On peut donc affirmer que le choix de ce domaine expérimental est pertinent pour étudier l'effet des facteurs sur l'élimination du BM par procédé EC. L'écart-type sur les réponses vaut 1,632. Cette faible valeur indique que les taux de décoloration obtenus sont assez proches de la valeur moyenne (67,36 %). Le coefficient de détermination R^2 est élevé et vaut 0,992. Cela signifie que plus de 99 % des variations observées dans le domaine expérimental peuvent être convenablement expliquées par le modèle mathématique établi. En conséquence, on peut dire que le modèle polynomial du 1^{er} degré postulé décrit de manière satisfaisante la réponse étudiée.

Tableau 30: Plan d'expérience et résultats expérimentaux du plan factoriel complet ($2^{k=4}$)

Essais	Matrice d'expérience				Plan d'expérience				Décoloration Y (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	U_1 (mg/L)	U_2 (A)	U_3 (min)	U_4 -	
1	-1	-1	-1	-1	20	1	20	Fe	69,79
2	1	-1	-1	-1	50	1	20	Fe	56,05
3	-1	1	-1	-1	20	3	20	Fe	70,69
4	1	1	-1	-1	50	3	20	Fe	62,76
5	-1	-1	1	-1	20	1	40	Fe	76,29
6	1	-1	1	-1	50	1	40	Fe	60,76
7	-1	1	1	-1	20	3	40	Fe	89,44
8	1	1	1	-1	50	3	40	Fe	78,04
9	-1	-1	-1	1	20	1	20	Al	62,57
10	1	-1	-1	1	50	1	20	Al	49,76
11	-1	1	-1	1	20	3	20	Al	67,16
12	1	1	-1	1	50	3	20	Al	56,47
13	-1	-1	1	1	20	1	40	Al	72,19
14	1	-1	1	1	50	1	40	Al	56,39
15	-1	1	1	1	20	3	40	Al	81,29
16	1	1	1	1	50	3	40	Al	68,03

IX-1-2 Estimation et statistique des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients et des écart-types sont résumées dans le tableau 31. Les calculs montrent que l'effet moyen b_0 ainsi que les trois effets principaux relatifs à la concentration initiale (U_1), l'intensité de courant (U_2) et le temps d'électrolyse sont significatifs (tableau 31). Par contre, le facteur type d'électrode (U_4) de même que toutes les interactions du modèle ne sont pas significatifs. Le coefficient $b_0 = 67,36$ représente la valeur moyenne du taux de décoloration de la solution de BM. Autrement dit, on élimine en moyenne 67,36 % du polluant dans le domaine expérimental choisi.

Tableau 31: Estimation des coefficients et statistiques pour le plan factoriel ($2^{k=4}$) lors du traitement du BM par électrocoagulation

Nom	Coefficients	Ecart-Type	Significativité *
b_0	67,36	1,632	<i>s</i>
b_1	-6,323	1,632	<i>s</i>
b_2	4,380	1,632	<i>s</i>
b_3	5,448	1,632	<i>s</i>
b_4	-3,122	1,632	<i>ns</i>
b_{12}	0,9118	1,632	<i>ns</i>
b_{13}	-0,6769	1,632	<i>ns</i>
b_{23}	-0,2467	1,632	<i>ns</i>
b_{14}	2,015	1,632	<i>ns</i>
b_{24}	-0,3746	1,632	<i>ns</i>
b_{34}	-0,2063	1,632	<i>ns</i>

**s*= Significatif ; *ns*= Non Significatif

IX-1-3 Effet des facteurs principaux

IX-1-3-1 Effet de la concentration de la solution de BM

Les coefficients du modèle (tableau 31) indiquent que l'élimination du BM est principalement influencée par la concentration initiale en BM (U_1). La valeur $-6,323$ du coefficient b_1 signifie que l'augmentation de la concentration initiale a un effet négatif sur

l'efficacité du procédé. En d'autres termes, en augmentant la concentration initiale en BM de 20 à 50 mg / L, le taux de décoloration du BM est réduit en moyenne de 12,65% ($2 \times 6,323$). Ce phénomène pourrait être attribué à la faible quantité d'hydroxydes métalliques dans le milieu, capables de réagir avec les polluants en solution pour les éliminer (Kobyta *et al.*, (2006)). Il faut donc travailler à des concentrations initiales plus faibles (20 mg/L) afin de garantir une meilleure efficacité du traitement.

IX-1-3-2 Effet du temps d'électrolyse

Après la concentration initiale, le deuxième facteur le plus influent dans l'élimination du BM est le temps d'électrolyse. En effet, le temps d'électrolyse à l'inverse de la concentration initiale a un effet positif ($b_3 = +5,448$) sur la réponse étudiée. Ainsi, il est indispensable d'accroître le temps d'électrolyse si l'on veut obtenir une meilleure élimination du colorant. Le pourcentage de décoloration augmente en moyenne de 10,90 % ($2 \times 5,448$) lorsque le temps d'électrolyse passe du niveau bas (20 min) au niveau haut (40 min). Des résultats similaires ont été rapportés par Secula *et al.* (2011) lors de l'élimination de l'indigo Carmine par EC. En effet, en augmentant le temps de réaction de 50 à 180 minutes pour une densité de courant de 10,91 A. m⁻² et une concentration initiale de 50 mg/L, le taux d'élimination de ce colorant a augmenté de 40 à 96 %. L'augmentation de la durée de traitement permet d'améliorer la performance du procédé en ce sens que pour une intensité de courant donnée, la quantité d'agent coagulants capables de piéger les colorants dans le milieu augmente avec le temps.

IX-1-3-3 Effet de l'intensité de courant

Le troisième facteur le plus important dans l'élimination du BM est l'intensité de courant ($b_2 = + 4,380$) comme le montre la valeur de son coefficient. On peut donc affirmer à partir du signe positif de b_2 que l'augmentation de l'intensité du courant contribue à améliorer le taux de décoloration. Pour preuve, on note que le taux de décoloration du BM augmente en moyenne de 8,76 % ($2 \times 4,380$) lorsque l'intensité de courant passe de 1 à 3 A. Cet effet positif de l'intensité de courant a également été signalé par Taheri *et al.*, (2012) qui a obtenu un coefficient égale à + 5,9642 au cours de son étude sur l'élimination du colorant Acid Black 172. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la cinétique de dissolution des électrodes dépend directement de l'intensité de courant appliquée (Taheri *et al.*, (2012)). Ainsi, en imposant une intensité de courant plus forte, on libère en solution plus d'agents coagulants et de bulles (O₂; H₂) qui

pourront réagir rapidement avec les molécules de colorants présentes par adsorption ou flottation. Ainsi, il faudrait imposer une intensité de courant plus forte afin d'assurer une meilleure décoloration de la solution.

IX-1-3-4 Effet du type d'électrode

Le quatrième paramètre qui influence la réponse étudiée est d'après l'équation du modèle (Eq VIII.2), le type d'électrode. Ici, la valeur négative ($b_4 = -3,122$) de son coefficient signifie que le choix des électrodes en fer favorise une meilleure décoloration comparativement à celles en aluminium. D'un point de vue statistique, on peut dire que le taux de décoloration baisse en moyenne de 6,24 % ($2 \times 3,122$) lorsque les électrodes d'aluminium sont utilisées. De ce fait, il faudrait par conséquent privilégier les électrodes en fer pour obtenir de meilleurs résultats. A côté des effets des facteurs principaux il existe des effets d'interaction qui bien que négligés dans la méthode monovariée sont aussi capables d'influencer la réponse.

IX-1-3-5 Effet des interactions

Un des avantages de la méthodologie des plans d'expérience par rapport à la méthode monovariée c'est de mettre en évidence l'existence d'interactions susceptibles d'influencer la réponse étudiée. Dans cette étude, les tests statistiques montrent que les six termes d'interaction du modèle mathématique établi à savoir b_{12} ; b_{13} ; b_{14} ; b_{23} ; b_{24} et b_{34} ne sont pas significatifs. Autrement dit, leur effet sur la décoloration du BM peut être considéré comme négligeable. Il n'en demeure pas moins cependant que ces interactions influencent dans une certaine mesure les résultats attendus. A cet effet, notons que les interactions concentration-intensité ($b_{12} = +0,9118$) et concentration-type d'électrode ($b_{14} = +2,015$) ont un effet positif sur la réponse étudiée. Par contre, les interactions intensité-type d'électrode ($b_{24} = -0,3746$), concentration-temps ($b_{13} = -0,6769$), intensité-type d'électrode ($b_{34} = -0,2063$), et intensité-temps ($b_{23} = -0,2467$) réduisent l'efficacité du traitement. Les coefficients d'interactions du modèle permettent certes de quantifier les effets associés, mais ils n'expliquent pas concrètement de quelle manière s'opère l'influence de ces paramètres sur la réponse étudiée. Pour mieux apprécier ces interactions, il convient donc d'utiliser d'autres outils d'analyse des données tels que les diagrammes d'interaction encore plus explicites que les coefficients.

IX-1-3-5-1 Interaction intensité -temps

La figure 46 permet de mieux comprendre l'effet de l'interaction intensité–temps (X_2X_3) sur le taux de décoloration de la solution de BM. Sur cette figure, on peut lire dans le rectangle en haut à l'extrême gauche la valeur 64,27 %. Cette valeur est obtenue en calculant la moyenne des résultats expérimentaux des essais réalisés en fixant le temps d'électrolyse à 20 min et l'intensité de courant à 3 A. Les autres valeurs telles que 79,20 % ; 66,41% et 59,54 % ont été calculées de la même manière. L'analyse de la figure 40 montre que lorsque le temps d'électrolyse (X_3) est fixé à 20 min (niveau bas), l'intensité de courant (X_2) a une influence sur la réponse en ce sens que le taux moyen de décoloration du BM passe de 59,54 à 64,27 % soit une augmentation de 4,73 %. Lorsque le temps d'électrolyse est fixé à 40 min (niveau haut), l'intensité du courant a également une influence sur la réponse. Mais cette influence s'avère plus importante que celle observée au niveau bas (20 min). En effet, le taux moyen de décoloration du BM en solution passe de 66,41 à 79,20 % soit une augmentation de 12,79 %. Par conséquent, on peut affirmer que l'effet de l'intensité du courant sur l'efficacité du traitement n'est pas univoque. Il dépend de la valeur prise par le temps d'électrolyse et vice-versa.

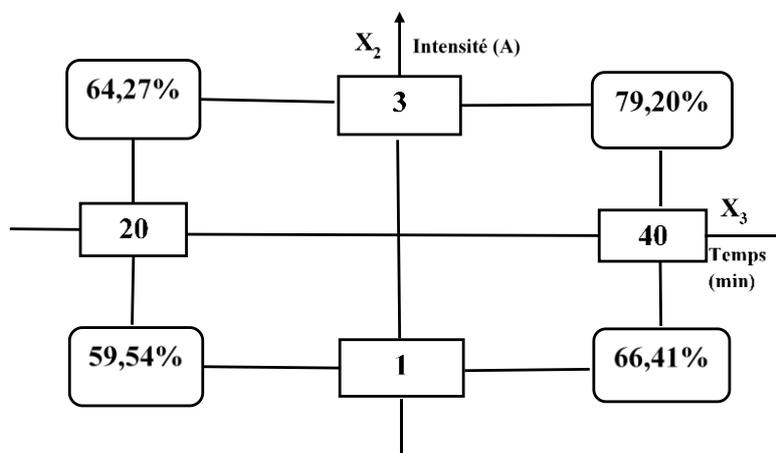


Figure 46: Interaction intensité-temps d'électrolyse (b_{23})

IX-1-3-5-2 Interaction intensité-type d'électrode

Pour l'interaction intensité-type d'électrode (X_2X_4), la même approche peut être utilisée pour mieux comprendre et visualiser l'effet de cette interaction (figure 47). Ici, quand le fer est utilisé comme matériau d'électrode (X_4), l'augmentation de l'intensité du courant (X_2) de 1 à 3A a une influence notable sur la réponse étant donné que le taux de décoloration augmente en

moyenne de 9,51 % (de 65,72 à 75,23 %). Aussi, lorsque les électrodes d'aluminium sont-elles utilisées à la place du fer en fixant l'intensité de courant à 3A, on enregistre une diminution du taux de décoloration passant de 75,23 à 68,24 % soit une baisse de 6,99 %. De ce fait, pour obtenir de meilleurs taux de décoloration, il est nécessaire d'utiliser non seulement le fer comme électrode mais également de fixer l'intensité de courant au niveau haut. En définitive, on peut conclure que les facteurs intensité et type d'électrode ne sont pas indépendant l'un vis-à-vis de l'autre. En d'autres termes, l'intensité de courant et le type d'électrode interagissent mutuellement l'un envers l'autre.

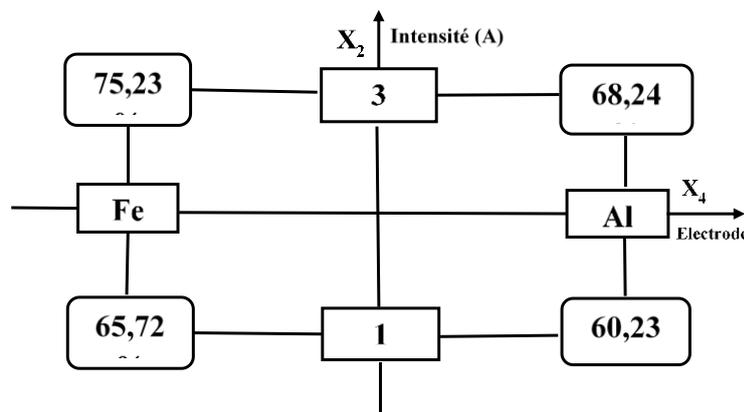


Figure 47: Interaction intensité-type of électrode (b_{24})

IX-1-3-6 Diagramme de Pareto

Les valeurs des coefficients du modèle permettent de prévoir en fonction de leur signe à quel niveau fixer les conditions opératoires pour obtenir de meilleurs résultats. Cependant, ces coefficients ne permettent pas de faire aisément une classification des facteurs influents, c'est-à-dire d'estimer le poids relatif de chacun des paramètres par rapport à l'ensemble. Ces poids peuvent être déterminés par le calcul des contributions relatives P_i en utilisant le diagramme de Pareto (Zaviska, 2011). Les contributions P_i de chacun des facteurs principaux et des interactions ont été calculées à partir de la formule de Pareto. La figure 48 présente le diagramme de Pareto des effets des facteurs principaux et leurs interactions sur la décoloration des solutions de BM. Pour les contributions des facteurs principaux ($X_1; X_2; X_3$ et X_4) sur la réponse étudiée, elles sont évaluées respectivement à 38,37 %, 18,41 %, 28,49 % et 9,35 %. Quant aux contributions des différentes interactions ($X_1X_2; X_1X_3; X_1X_4; X_2X_3; X_2X_4$ et X_3X_4) elles sont respectivement de 0,8 % ; 0,44 % ; 0,06 % ; 3,9 % ; 0,14 % et 0,04 % . Comme on pouvait s'y attendre, toutes les interactions ont un effet négligeable (moins de 1%) sur le

processus excepté l'interaction X_2X_3 (intensité du courant - temps d'électrolyse) dont la contribution représente 3,9 %.

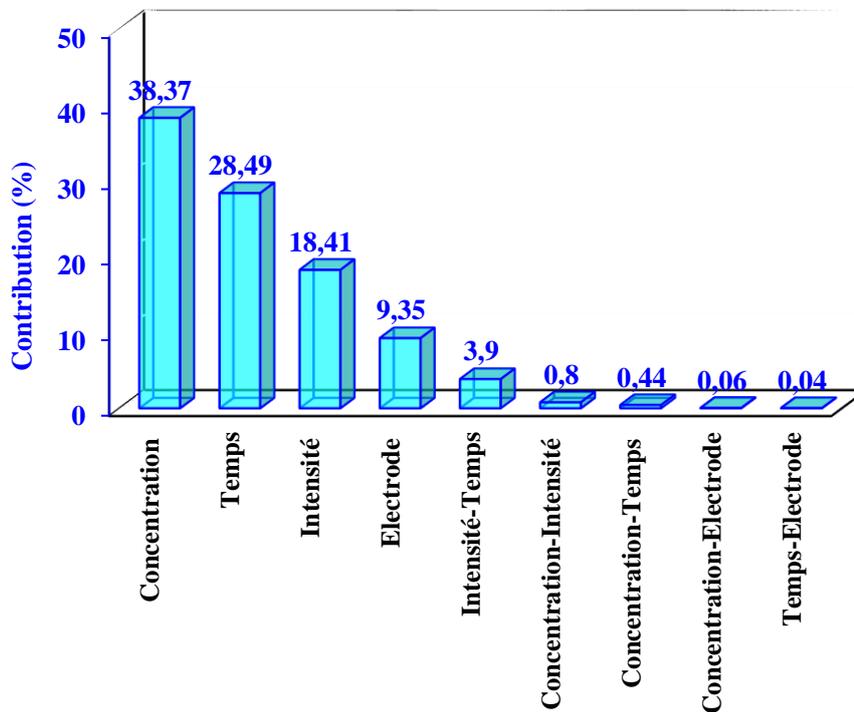


Figure 48: Diagramme de Pareto des effets des facteurs principaux et leurs interactions sur le traitement du BM par électrocoagulation

Les résultats du PFC montrent que le modèle mathématique obtenu décrit assez convenablement l'élimination du BM. Ce modèle polynômial du 1^{er} degré pourrait donc servir à déterminer directement les conditions optimales de traitement. Cependant, l'existence de termes d'interaction (X_iX_j) dans son équation montre que le modèle postulé intègre en réalité la non-linéarité dans son approche. Or, dans la perspective d'un passage à terme à l'échelle industrielle, il importe d'élaborer un modèle aussi précis que possible et de surcroît qu'on pourrait facilement extrapoler avec une faible marge d'erreur. Ce qui n'est pas toujours le cas des modèles du 1^{er} degré. Par conséquent, il nous faut recourir à un autre type de plan prenant en compte cette non-linéarité du phénomène afin de trouver un meilleur ajustement du modèle. L'utilisation des modèles de 2nd degré comme celui du plan central composite (PCC) devrait permettre d'atteindre cet objectif (Ano *et al.*, 2019).

IX-2 Optimisation de l'élimination du BM

IX-2-1 Plan central composite

Le PCC utilisé dans cette partie de l'étude permet une analyse quantitative des réponses à partir d'un modèle mathématique de 2nd degré (Tinsson, 2010b). A côté de la réponse taux de décoloration (Y_1), une deuxième réponse essentielle à l'évaluation ultérieure du coût de traitement a été ajoutée. Il s'agit de l'énergie électrique consommée (Y_2) au cours du traitement. Le plan PCC présenté au tableau 32 comprend en plus des essais factorielles déjà réalisés dans la première partie, des essais en étoile ($\alpha = \pm 1,682$) ainsi que des essais au centre du domaine expérimental. Les essais répétés au centre du domaine (essais 23 à 28 pour Fe et essais 35 à 40 pour Al) ont servi au calcul de l'erreur expérimentale tandis que ceux en étoiles ont permis d'élargir les bornes du domaine expérimental.

Les valeurs des réponses (Y_1 et Y_2) montrent que les taux de décoloration obtenus avec les électrodes de fer varient de 43,33 à 90 % tandis que ceux de l'aluminium varient de 40,83 à 73,33 %. En ce qui concerne l'énergie consommée, elle évolue de 0,18 à 23,03 kWh/m³ avec le fer alors qu'avec l'aluminium cette énergie varie de 0,18 à 21,64 kWh/m³. Ces résultats montrent que le domaine expérimental défini est sensible aux variations des facteurs retenus. Il faut noter cependant que pour des besoins de simplifications la modélisation a été conduite directement avec les électrodes de fer étant donné que les résultats obtenus avec le plan factoriel ont montré une meilleure efficacité avec le fer. La valeur du coefficient moyen du taux de décoloration ($b_0 = 64,775$) indique que c'est en moyenne 64,775 % du BM qui est éliminé durant le traitement. Pour ce qui est de l'énergie consommée, la valeur $b_0 = 6,738$ signifie que l'énergie moyenne consommée au cours des essais peut être estimée à 6,738 kWh/m³.

Par ailleurs, les valeurs des écarts-types calculées sont respectivement de 1,639 pour le taux de décoloration (Y_1) et de 0,358 pour l'énergie consommée (Y_2). Ces valeurs étant faibles, on en déduit qu'il existe une distribution homogène des réponses autour de chaque moyenne.

Tableau 32: Matrice et plan central composite (PCC) pour la modélisation de l'élimination du BM par électrocoagulation

Essais	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Réponses	
	X_1	X_2	X_3	U_1 (mg/L)	U_2 (A)	U_3 (min)	Y_1^* (%)	Y_2^* (kWh/m ³)
17	-1,682	0	0	9,755	2	30	82,86	7,06
18	1,682	0	0	60,245	2	30	66,49	7,06
19	0	-1,682	0	35	0,317	30	43,33	0,18
20	0	1,682	0	35	3,683	30	90,00	23,03
Fe 21	0	0	-1,682	35	2	13,17	65,00	3,083
22	0	0	1,682	35	2	46,83	82,50	11,02
23	0	0	0	35	2	30	65,83	7,06
24	0	0	0	35	2	30	64,17	7,06
25	0	0	0	35	2	30	62,50	6,14
26	0	0	0	35	2	30	63,33	7,06
27	0	0	0	35	2	30	65,83	6,78
28	0	0	0	35	2	30	66,67	6,88
29	-1,682	0	0	9,755	2	30	51,43	5,33
30	1,682	0	0	60,245	2	30	56,02	4,91
31	0	-1,682	0	35	0,317	30	40,83	0,18
32	0	1,682	0	35	3,683	30	70,83	21,64
33	0	0	-1,682	35	2	13,17	52,50	2,79
Al 34	0	0	1,682	35	2	46,83	73,33	7,99
35	0	0	0	35	2	30	42,53	5,89
36	0	0	0	35	2	30	48,33	5,54
37	0	0	0	35	2	30	43,33	6,28
38	0	0	0	35	2	30	46,67	5,29
39	0	0	0	35	2	30	41,67	4,94
40	0	0	0	35	2	30	43,33	6,35

* Y_1 : Décoloration ; Y_2 : Energie consommée

IX-2-2 Analyse statistique des résultats

En utilisant un modèle quadratique, ce n'est plus l'influence des facteurs individuels qui est mesurée comme avec le plan factoriel mais plutôt la qualité globale du modèle qui est

analysée au moyen de tests statistiques. A cet effet, selon Tinsson, (2010), un modèle est considéré comme bien ajusté si la somme des carrés due aux résidus (*i.e.* à l'erreur d'ajustement) est inférieure au tiers (soit 33,33 %) de la somme des carrés due à la régression. Or, le tableau 33 d'analyse de la variance (ANOVA) proposé est tel que la somme des carrés résiduels (résidu) est décomposée en ses composantes « Validité » et « Erreur ». La somme des carrés due à l'erreur est très faible (0,55%) par rapport à la somme totale pour la réponse taux de décoloration. Il en est de même pour la réponse énergie consommée dont la valeur de la somme des carrés due à l'erreur ne dépasse pas 1 % (0,054 %). En outre, dans le tableau 31, les valeurs *F* des paramètres de régression du taux de décoloration (88,8054) et de l'énergie consommée (968,1096) présentent de très faibles valeurs de probabilité ((Pr> F) << 0,01). Cela voudrait dire que les modèles quadratiques postulés pour prédire les réponses étudiées dans le domaine expérimental sont très significatifs et ce à un niveau de confiance de 95 %.

Tableau 33: Analyse de la variance des modèles de 2nd degré relatifs à la décoloration du BM et à l'énergie consommée

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Prob. > F
Décoloration: Y₁					
Modèle	2146,73	9	238,526	88,8054	***
Résidus	303,528	10	30,3528		
Manque d'ajustement	290,099	5	58,0198	21,6013	**
Erreur pure	13,4296	5	2,68594		
Total	2450,26	19			
Energie consommée: Y₂					
Modèle	1114,91	9	123,879	968,1096	***
Résidus	69,5607	10	6,95607		
Manque d'ajustement	68,9209	5	13,7841	107,7226	***
Erreur pure	0,63980	5	12,7960		
Total	1184,47	19			

** < 1 %; *** < 0,1 %

Les valeurs du coefficient de détermination (R^2) montrent par ailleurs une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques (tableau 34). En effet, les coefficients de détermination du taux de décoloration (Y_1) et de l'énergie consommée (Y_2) valent

respectivement 0,876 et 0,941. En d'autres termes, le modèle empirique établi pour le taux décoloration est capable d'expliquer plus 87 % des variations observées. Quant au modèle de l'énergie consommée seulement moins de 6 % des variations ne peuvent être expliquées. A ce propos, selon Briton *et al.*, (2018) la valeur de R^2 devrait être d'au moins 0,80 pour avoir un bon ajustement du modèle.

Tableau 34: Statistiques sur les réponses liées au plan composite

Réponses	Décoloration (Y_1)	Energie (Y_2)
Ecart-Type	1,639	0,358
R^2	0,876	0,941
R_A^2	0,765	0,888

Les Figures 49 et 50 illustrent le faible l'écart existant entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques pour les deux réponses étudiées. En effet, pour chaque essai réalisé, la réponse prédite est fortement corrélée avec celle issue de l'expérimentation.

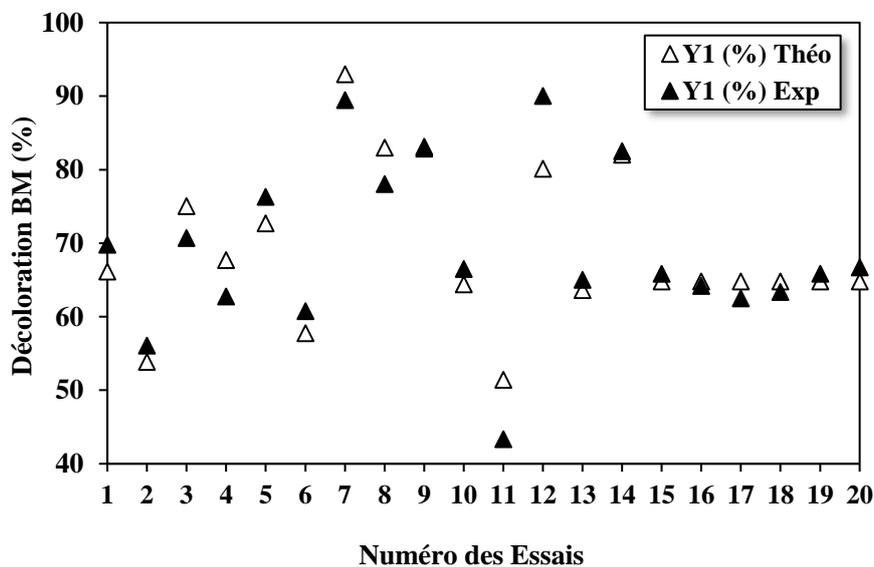


Figure 49: Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques pour la réponse taux de décoloration (Y_1)

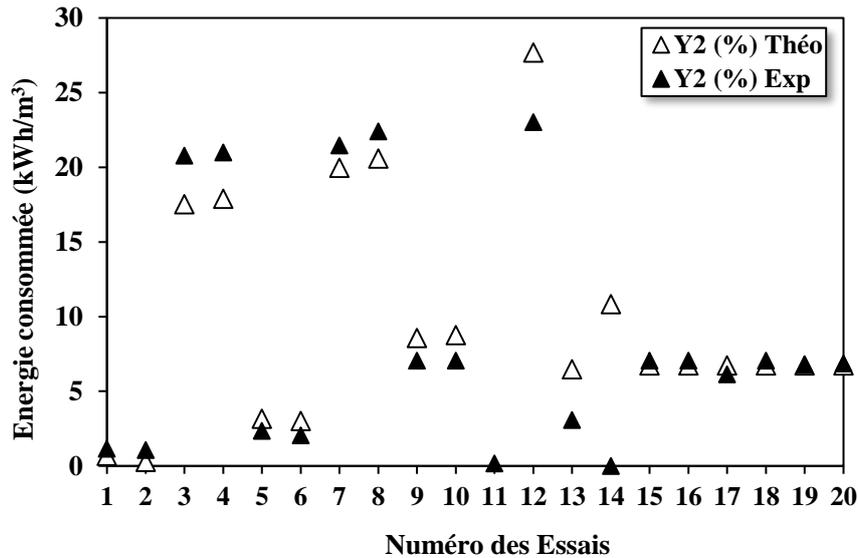


Figure 50: Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques pour la réponse énergie consommée (Y_2)

On peut donc dire que les modèles quadratiques établis (Y_1 et Y_2) simulent de manière satisfaisante les variations des réponses dans le domaine expérimental. Cette faible différence se perçoit également à travers les résidus obtenus. Les résidus sont la différence entre les valeurs mesurées expérimentalement et les valeurs prédites par le modèle. Le tableau 35 présente la répartition des résidus ($Y_{exp} - Y_{cal}$) pour l'ensemble des essais réalisés. On remarque que non seulement les résidus sont globalement faibles mais distribués normalement c'est-à-dire, conformément à une loi normale (Tir, 2008). On peut donc dire sur cette base que les approximations faites en utilisant les modèles du 2nd degré sont satisfaisantes. La régression linéaire multiple a permis de calculer les coefficients et de définir les équations mathématiques décrivant les phénomènes étudiés (R. IX.3 et R. IX.4):

$$Y_1 = 64,775 - 5,575X_1 + 8,533X_2 + 3,172X_3 + 0,341X_1^2 + 0,341X_2^2 + 2,845X_3^2 + 1,243X_1X_2 - 0,657X_1X_3 + 2,853X_2X_3 \quad (R. IX. 3)$$

$$Y_2 = 6,7380 + 0,057X_1 + 8,601X_2 + 1,292X_3 + 0,686X_1^2 + 2,293X_2^2 + 0,683X_3^2 + 0,195X_1X_2 + 0,062X_1X_3 - 0,010X_2X_3 \quad (R. IX. 4)$$

Tableau 35: Résidus du modèle de 2nd degré

Essais	Décoloration (Y ₁)			Energie consommée (Y ₂)		
	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Résidus	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Résidus
1	69,79	66,145	3,645	1,16	0,696	0,464
2	56,05	53,826	2,224	1,07	0,295	0,773
3	70,69	75,02	-4,330	20,78	17,528	3,252
4	62,76	67,671	-4,911	21,01	17,908	3,102
5	76,29	72,69	3,600	2,36	3,175	-0,815
6	60,76	57,741	3,019	2,06	3,024	-0,964
7	89,44	92,975	-3,535	21,48	19,968	1,512
8	78,04	82,996	-4,956	22,42	20,597	1,823
9	82,86	83,123	-0,263	7,06	8,581	-1,521
10	66,49	64,373	2,117	7,06	8,773	-1,713
11	43,33	51,388	-8,058	0,18	-1,244	1,424
12	90,00	80,088	9,912	23,03	27,688	-4,658
13	65,00	63,627	1,373	3,083	6,495	-3,412
14	82,50	82,018	0,482	11,02	10,842	0,178
15	65,83	64,775	1,055	7,06	6,738	0,322
16	64,17	64,775	-0,605	7,06	6,738	0,322
17	62,50	64,775	-2,275	6,14	6,738	-0,598
18	63,33	64,775	-1,445	7,06	6,738	0,322
19	65,83	64,775	1,055	6,78	6,738	0,042
20	66,67	64,775	1,895	6,88	6,738	0,142

Finalement, on peut affirmer que toutes les analyses et les tests statistiques montrent clairement que les modèles de 2nd degré postulés (modèles non-linéaires) pour décrire les phénomènes étudiés sont bien ajustés. Désormais, assurés que nos modèles sont statistiquement valides, nous pouvons procéder dans la suite à la recherche des conditions optimales.

IX-2-3 Analyse graphique des résultats

La représentation graphique de la variation des réponses dans le domaine expérimental a permis d'obtenir les surfaces de réponses (représentation 3D) ainsi que les courbes d'iso-réponses correspondantes (représentation 2D). L'analyse des figures 51 et 52 peut être utile afin

de visualiser directement l'optimum ou du moins cerner la région où celui-ci se situerait. C'est ainsi que la surface de réponse relative au taux de décoloration (Y_1) montre clairement que les abattements les plus importants (couleur verte) s'obtiendront en augmentant l'intensité de courant (X_2). Celle-ci devrait tendre vers 3,73 A. Par contre, il faudra travailler simultanément à des faibles concentrations de BM (X_1) comme le montre les lignes de niveau de la courbe d'iso-réponse (figure 52b). Concernant l'énergie consommée (Y_2), la région de la surface de réponse colorée en rouge et/ou jaune correspond à la région où la valeur de l'énergie est à son maximum (Figure 53a). De ce fait, si l'on désire minimiser la consommation énergétique, il faudrait plutôt se placer dans la région de couleur violette ou bleue. Dans cette région, les valeurs des paramètres opératoires temps d'électrolyse (X_3) et intensité (X_2) doivent être nécessairement proches de leurs niveaux inférieurs (20 min; 1A) pour diminuer la consommation énergétique.

En somme, l'analyse graphique des surfaces de réponse et/ou des courbes d'iso-réponse permet certes de déterminer les conditions optimales mais cette méthode reste quelque peu subjective et approximative dans la mesure où elle dépend uniquement de l'observation. De plus, au-delà de deux variables les représentations des surfaces et les interprétations deviennent assez complexes (Candiotti *et al.*, 2014). Une alternative plus crédible à la recherche graphique des conditions optimales est la méthode analytique. En effet, cette méthode qui consiste à résoudre numériquement les équations mathématiques du modèle en imposant des contraintes, apparaît plus rigoureuse et plus objective que la méthode de détermination graphique.

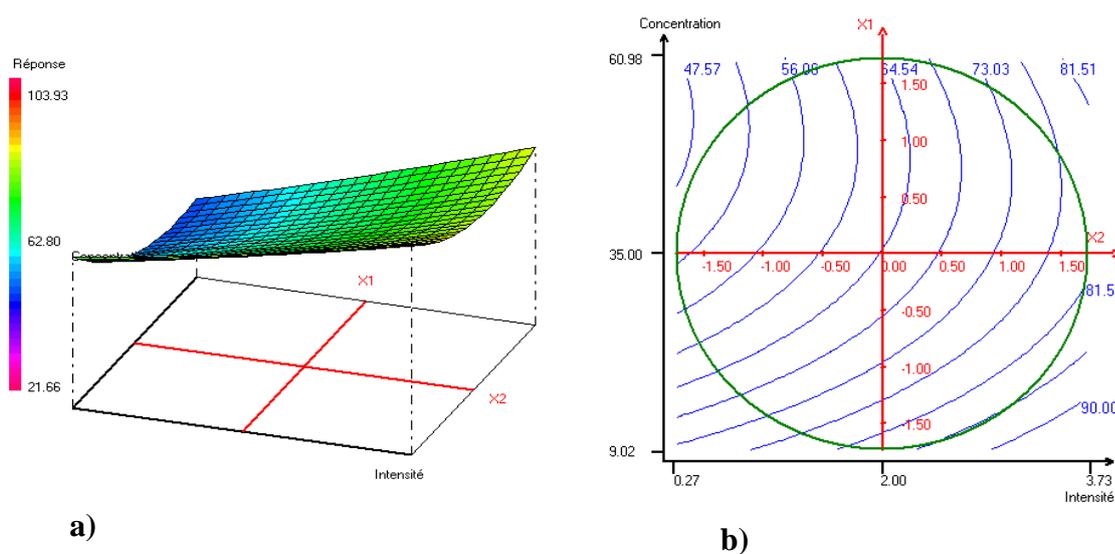


Figure 51: Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) montrant l'évolution de la réponse taux de décoloration du BM (Y_1) pour l'interaction Concentration-Intensité (X_1X_2)

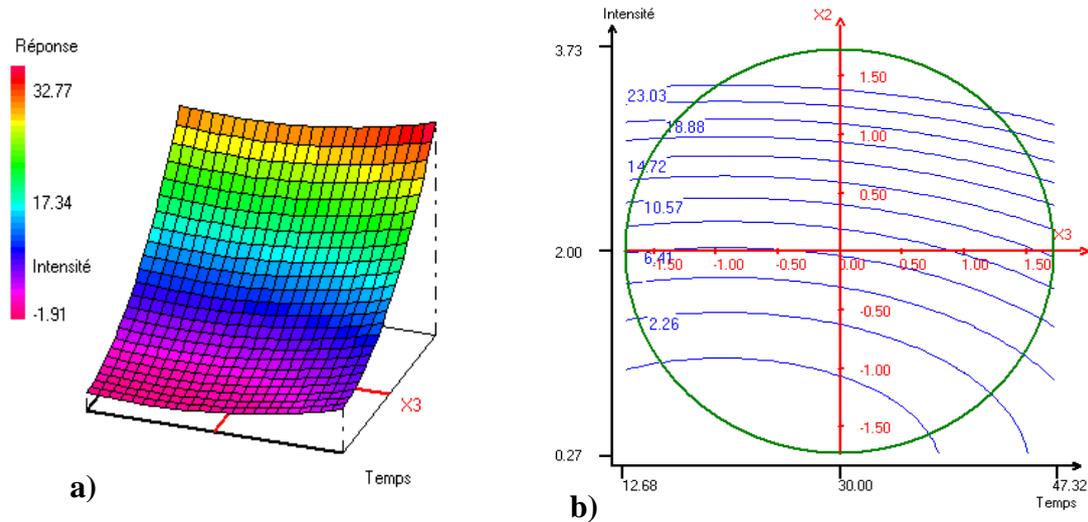


Figure 52: Surface de réponse (a) et courbe iso-réponse (b) montrant l'évolution de la réponse énergie consommée (Y_2) pour l'interaction Temps-Intensité (X_2X_3)

IX-2-4 Détermination des conditions optimales

La détermination des conditions optimales revient à rechercher la combinaison des facteurs qui permettra d'atteindre l'objectif visé. Dans cette partie, nous avons eu recours à une optimisation multi-objective c'est-à-dire optimiser plusieurs réponses à la fois (Bezerra *et al.*, 2019). L'objectif fixé ici était de maximiser la décoloration de la solution de BM tout en minimisant la consommation énergétique au cours du traitement (Alinsafi *et al.*, 2005; Goupy et Creighton, 2006). Sur la base de ce critère imposé, le logiciel NemrodW permet d'obtenir les résultats résumés dans le tableau 36.

Tableau 36: Conditions optimales et réponses théoriques pour l'élimination du BM par électrocoagulation

Variables (X_i)	Valeurs codées	Facteurs (U_i)	Valeurs Réelles	Décoloration Y_1 (%)	Energie Y_2 (kWh.m ⁻³)
X_1	-1,586733	Concentration (mg/L)	11,20		
X_2	-0,557686	Intensité (A)	1,44	80,43	5,04
X_3	0,393457	Temps (min)	33,93		
X_4	-1	Type Electrode	Fe		

D'après cette solution, le taux maximal de décoloration (80,43 %) qu'on pourrait obtenir en minimisant l'énergie (5,04 kWh.m⁻³) nécessite d'imposer une intensité de courant de 1,44 A pendant 33,93 min d'électrolyse. Aussi, pour atteindre ces résultats faudrait-il fixer la concentration en BM à 11,20 mg / L et utiliser des électrodes de fer. Afin de valider le modèle, des essais en triplicata ont été réalisés à partir de ces conditions optimales. Les moyennes des résultats obtenus après ces essais de validation sont présentées dans le tableau 37.

Tableau 37: Résultats théoriques et expérimentaux lors du traitement par électrocoagulation

Facteurs (U_i)				Résultats Théoriques		Résultats Expérimentaux		Désirabilité
U_1 (mg/L)	U_2 (A)	U_3 (min)	U_4 -	Décoloration (%)	Energie (kWh.m ⁻³)	Décoloration (%)	Energie (kWh.m ⁻³)	0,791
11,20	1,44	33,93	Fe	80,43	5,04	88,59	3,59	

Les résultats montrent que le taux de décoloration obtenu expérimentalement (88,59 %) est supérieur à la réponse prédite (80,43 %), alors que la consommation énergétique mesurée (3,59 kWh.m⁻³) s'avère inférieure à la valeur attendue. Cet écart entre les valeurs théoriques et expérimentales pourrait s'expliquer par les erreurs expérimentales. Signalons par ailleurs qu'en plus des conditions optimales déterminées, le logiciel NemrodW propose une région optimale correspondant à l'ensemble des solutions recherchées. Cette région optimale est représentée ici par le domaine coloré en rose sur la figure 53.

Il est également intéressant de noter que la valeur de la désirabilité obtenue (0,791) est proche de 1. La désirabilité est une fonction variant de 0 à 1. Cette fonction donne des informations sur l'adéquation entre la solution trouvée et les critères imposés au cours de l'optimisation (Candiotti *et al.*, 2014; Goupy et Creighton, 2006). Si sa valeur est proche de 1, cela voudrait dire que peu de compromis ont été faits pour satisfaire aux critères imposés. En revanche, lorsque sa valeur se rapproche de 0, on en déduit qu'il serait très difficile de satisfaire aux critères sans faire beaucoup de compromis (García-Gómez *et al.*, 2014). En d'autres termes, il serait quasiment impossible de respecter les critères imposés sans pour autant sortir par exemple des limites du domaine expérimental défini.

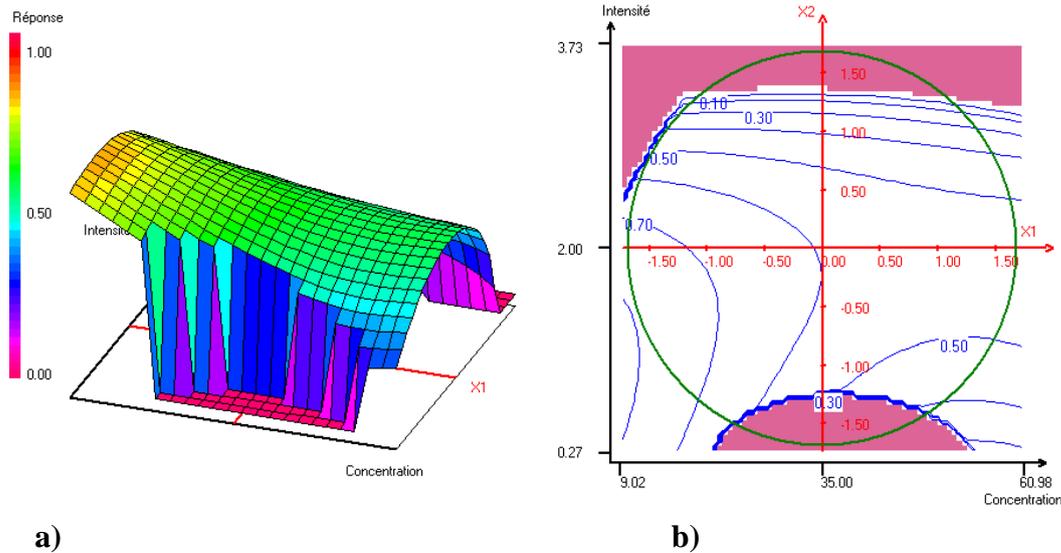


Figure 53: Ensemble des points théoriques (domaine en rose) correspondant aux conditions optimales: surface de réponse (a) et courbe iso-réponse (b)

IX-3 Evaluation économique du traitement par électrocoagulation

Le tableau 38 présente le coût global du traitement dans les conditions optimales. Ainsi, en tenant compte des coûts unitaires de l'électricité ($36,05 \text{ FCFA. kWh}^{-1}$), des réactifs ajoutés (Na_2SO_4 : $18.000 \text{ FCFAkg}^{-1}$) et de la masse de fer consommée (105 FCFA/kg(Fe)), le coût global du traitement d'un mètre cube peut être estimé à 186,29 francs CFA (Kobya *et al.*, 2007). Au regard du rapport coût/efficacité, l'utilisation du procédé EC pour traiter les solutions synthétiques de BM semble a priori viable. Toutefois, des études technico-économiques supplémentaires devront être menées notamment à l'échelle préindustrielle sur un prototype plus élaboré afin de mieux apprécier la rentabilité du procédé à terme.

Tableau 38: Coût économique de l'élimination du BM par procédé d'électrocoagulation

Paramètres	Energie consommée	Réactifs chimiques	Electrode consommée	Volume traité	Coût global
Unité	FCFA. kWh^{-1}	FCFA. kg^{-1}	FCFA/kg(Fe)	m^3	FCFA/ m^3
Coût unitaire	36,05	18.000	105	$1,7.10^{-3}$	186,29
Unité	kWh. m^3	g/L	kg(Fe)		
Quantité	3,59	0,2			

IX-4 Comparaison des procédés d'électrocoagulation et d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés

Le tableau 39 présente les taux de décoloration des solutions de BM obtenus en fonction des conditions optimales lors des traitements par procédé EC et par adsorption sur les ApEC-Fe. Il contient également les valeurs des énergies consommées ainsi que le coût économique de chaque procédé.

Tableau 39: Comparaison des performances d'élimination du BM par procédé EC et par adsorption sur les ApEC-Fe

Procédés	Facteurs (U_i)	Conditions optimales	Taux de Décoloration (%)	Energie (kWh. m^{-3})	Coût (FCFA/ m^3)
EC	Concentration (mg/L)	11,20	88,59	3,59	186,29
	Intensité (A)	1,44			
	Temps (heures)	0,57			
	Vitesse (tours/min)	700			
ApEC-Fe	Concentration (mg/L)	15,95	70,58	60,08	2165,74
	Masse (g)	1,27			
	Temps (heures)	4,66			
	Vitesse (tours/min)	436,16			

Les résultats montrent que le taux de décoloration obtenu lors de l'application du procédé EC (88,59 %) est supérieur à celui enregistré par adsorption avec les ApEC-Fe (70,58 %). Cependant, ce constat doit être nuancé dans la mesure où les concentrations initiales en BM diffèrent soit 15,95 mg/L pour les ApEC-Fe contre 11,20 mg/L pour le procédé EC. En outre, les objectifs d'optimisation ne sont pas identiques. Néanmoins, la quantité d'adsorbant générée au cours du traitement par EC dans les conditions optimales ($I=1,44$ A ; $t=0,57$ heure) peut être calculée à partir de la formule de Faraday (Hakizimana *et al.*, 2017). Cette formule permet de prévoir la perte de masse anodique au cours de l'électrolyse. Les résultats théoriques obtenus donnent une perte de masse anodique équivalent à 0,087 g. Il est intéressant de noter que cette masse (0,087 g) est faible devant la masse optimale d'adsorbant (1,27 g) nécessaire au traitement par adsorption sur les ApEC-Fe. En effet, cette dernière représente plus de 14 fois la quantité d'agent coagulant produite au cours de l'EC par électro-dissolution anodique.

Concernant les temps de traitement requis, nous pouvons remarquer que le procédé EC offre un temps de traitement nettement plus court avec 0,57 heures au lieu de 4,66 heures dans le cas de l'adsorption. Autrement dit, il faudrait 9 fois plus de temps pour traiter les solutions de BM en choisissant le procédé d'adsorption en comparaison à l'EC.

Les énergies consommées pour les deux procédés peuvent être également comparées. Ainsi, l'énergie consommée pour l'élimination du BM par adsorption a été calculée en considérant l'énergie nécessaire pour la production de la masse optimale de 1,27 g d'ApEC-Fe. Cette énergie vaut 60,08 kWh. m⁻³ alors que celle du procédé EC est estimée à 3,59 kWh. m⁻³. On remarque donc que l'élimination du BM par adsorption requiert une énergie considérable, soit plus de 16 fois l'énergie nécessaire au traitement par EC. Enfin, les coûts économiques des deux procédés ont été également estimés. Les calculs montrent que l'application du procédé EC revient beaucoup moins cher (186,29 FCFA/m³) que le traitement par adsorption sur ApEC-Fe (2165,74 FCFA/m³). En d'autres termes, le traitement par EC est 12 fois moins coûteux que le traitement par adsorption.

Même si l'élimination du BM est essentiellement assurée par les mêmes oxyhydroxydes électrogénérés que ce soit dans le traitement par EC ou par adsorption sur les ApEC-Fe, les résultats obtenus montrent que les performances du procédé EC sont supérieures. Cela montre l'importance et le rôle déterminant du champ électrique auquel sont soumis les espèces chimiques électrogénérées au cours du traitement par EC. En effet, la présence du champ électrostatique régnant à l'intérieur de la cellule électrolytique permet d'une part d'accroître le mouvement des molécules de BM et des floccs d'hydroxydes métalliques qui peuvent entrer en contact plus facilement (An *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2013). D'autre part, la présence du champ électrostatique pourrait permettre d'accroître considérablement la réactivité des espèces chimiques électrogénérés en augmentant leur force d'attraction vis-à-vis des molécules de BM. Il en résulte par conséquent une meilleure capacité d'élimination du BM par les hydroxydes métalliques générés au cours du traitement par EC par rapport à une adsorption directe sur des oxyhydroxydes électrogénérés en l'absence de champ électrostatique. En somme, on peut conclure que le traitement par EC présente plus d'avantages notamment en terme de rapport coût-efficacité que le traitement direct par adsorption sur des hydroxydes métalliques électrogénérés.

L'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience (MPE) a permis de modéliser et d'optimiser avec succès l'élimination du BM lors des traitements par adsorption sur les hydroxydes métalliques électrogénérés et par EC. Cependant, cette méthodologie demeure incapable d'expliquer le mécanisme d'élimination du BM car elle se limite principalement à

mesurer le degré d'influence des différents facteurs sur les réponses étudiées. Pour ce faire, il existe dans la littérature plusieurs modèles cinétiques de même que des isothermes d'adsorption capables d'apporter un éclairage sur le mécanisme d'élimination des polluants en solution. Ainsi, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'élimination du BM, ces modèles seront appliqués au procédé EC qui a donné de meilleurs résultats.

IX-5 Modèles cinétiques et isothermes d'adsorption du BM

IX-5-1 Cinétiques d'adsorption

Les figures 54 et 55 représentent les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations (Ho, 2006). Le tableau 40 présente les valeurs des constantes obtenues pour les deux modèles étudiés.

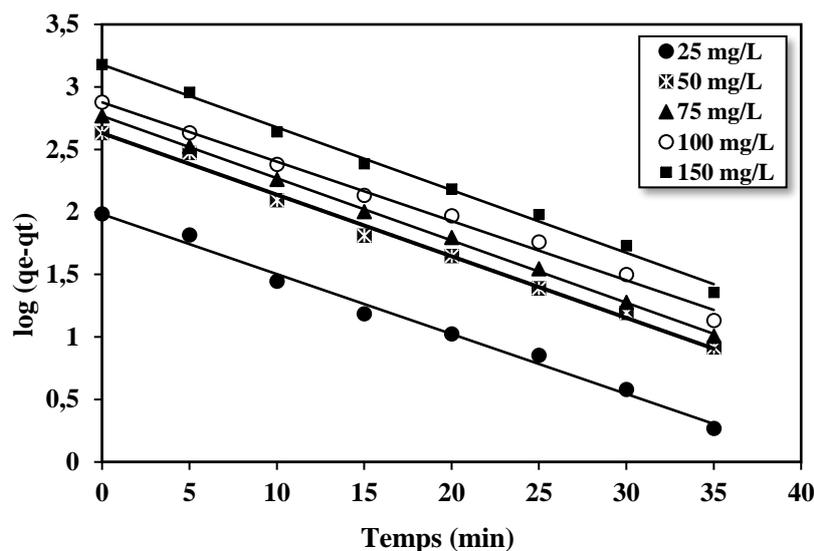


Figure 54: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations

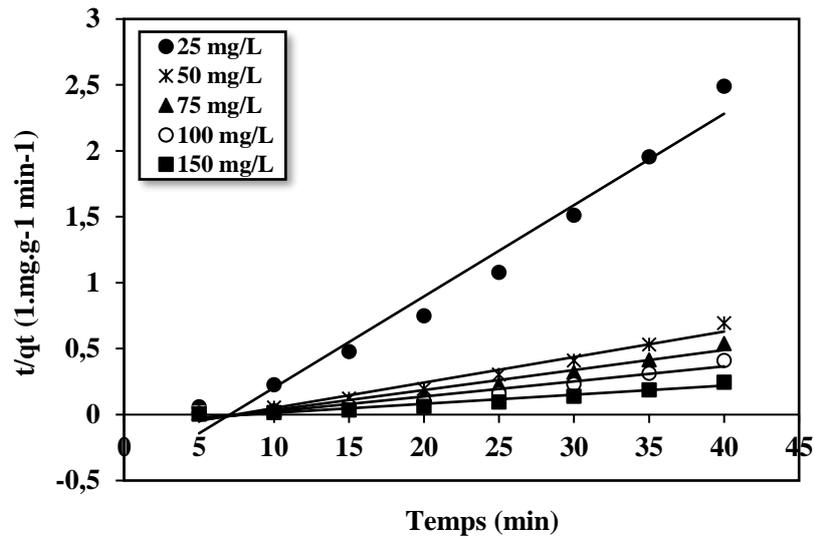


Figure 55: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations

Les valeurs montrent que dans le cas du modèle cinétique de pseudo-premier ordre l'écart entre les valeurs théoriques de q_e (cal) et les valeurs expérimentales de q_e (exp) demeure important quel que soit la concentration initiale. Ceci est confirmé par le critère statistique *chi-carré* (χ^2) qui donne des valeurs également élevées (Adeogun et Balakrishnan, 2017, 2016). On peut donc en déduire que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas de manière satisfaisante la cinétique d'élimination du BM bien que les coefficients de détermination (R^2) soient élevés (tableau 40). Par contre, le modèle du pseudo-second ordre apparaît mieux ajusté comparativement à celui du pseudo-premier ordre et ce, pour deux raisons fondamentales. En effet, d'une part les valeurs théoriques q_e (cal) sont proches des valeurs expérimentales, ce qui est attesté par de très faibles valeurs de *chi-carré* (χ^2). D'autre part, les valeurs des coefficients de détermination (R^2) sont proches de 1. Fort de ce constat, nous pouvons affirmer que l'élimination du BM lors du procédé EC suit une loi cinétique de pseudo-second ordre. Il faut noter que la cinétique d'élimination par EC de plusieurs polluants dans la littérature obéit à cette loi (Adeogun et Balakrishnan, 2017; Kamaraj *et al.*, 2016; Majdi *et al.*, 2016; Vasudevan *et al.*, 2012a; Vasudevan et Lakshmi, 2011).

Tableau 40: Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'élimination du BM à différentes concentrations

C_0 (mg/L)	q_e^{exp} (mg/g)	Pseudo-1 ^{er} Ordre				Pseudo-2 nd Ordre			
		q_e^{cal} (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	χ^2	R^2	q_e^{cal} (mg/g)	k_2 (mg/g.min)	χ^2	R^2
25	16,0513	95,9842	0,1103	66,5658	0,9862	14,4509	-0,0098	0,1773	0,9719
50	57,5499	427,0709	0,1135	319,7263	0,9896	51,8135	-0,0026	0,6351	0,9688
75	73,9927	586,0032	0,1146	447,3606	0,9989	65,7895	-0,0020	1,0229	0,9644
100	97,4824	753,1821	0,1094	570,8341	0,9892	87,7193	-0,0014	1,0866	0,9534
150	162,0792	1508,3426	0,1156	1201,6003	0,9919	144,9275	-0,0008	2,0298	0,9543

IX-5-2 Isothermes d'adsorption

Dans cette étude, les données expérimentales d'équilibre sont analysées suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich (Majdi *et al.*, 2016; Nariyan *et al.*, 2017). Les figures 56 et 57 présentent les tracés des formes linéarisées des isothermes de Langmuir et Freundlich. Les constantes Q_m , b , K_f et n déterminées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites sont rassemblées dans le tableau 41.

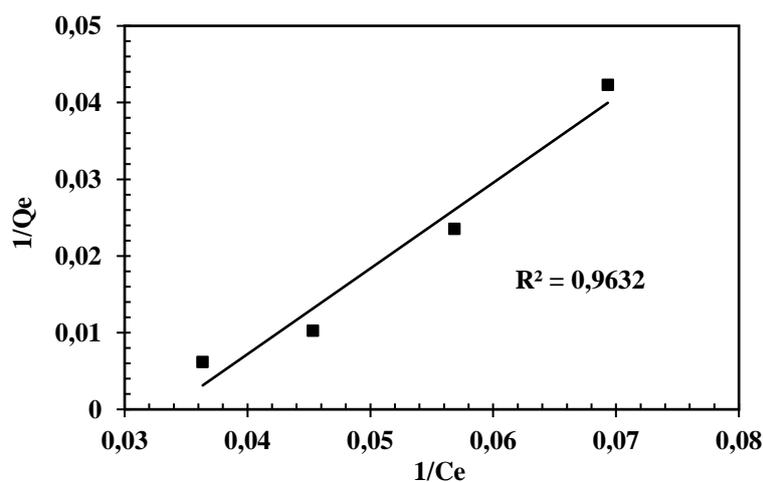


Figure 56: Isotherme de Langmuir pour l'élimination du BM (50 mg/L)

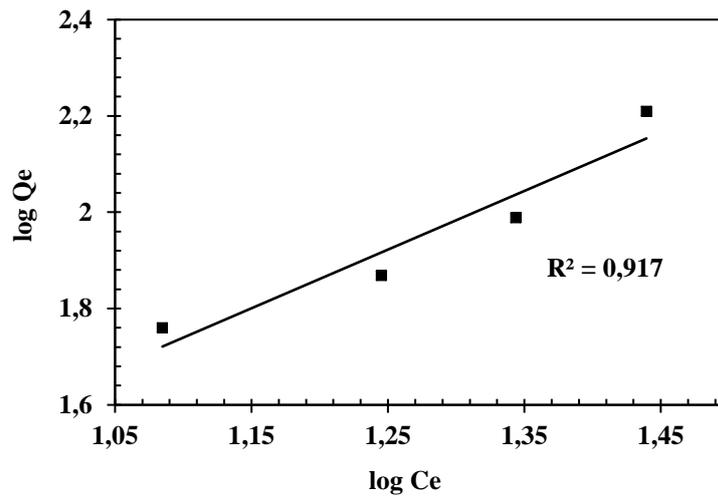


Figure 57: Isotherme de Freundlich pour l'élimination du BM (50 mg/L)

Les valeurs du tableau 41 montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des molécules de BM sur les hydroxydes de fer. En effet, comme on peut le remarquer, le coefficient de détermination de l'isotherme de Langmuir ($R^2 = 0,963$) est supérieur à celui du modèle de Freundlich ($R^2 = 0,917$). Ainsi, sur la base des hypothèses formulées par Langmuir nous pouvons affirmer que l'adsorption des molécules de BM sur les floes d'hydroxydes de fer au cours de l'EC se fait en monocouche avec notamment une faible interaction entre les molécules de BM adsorbées (Kamaraj *et al.*, 2016; Song *et al.*, 2015). Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que la capacité maximale de ces hydroxydes de fer peut être estimée théoriquement à 25,25 mg/g. De plus, la constante sans dimension de séparation $R_L = 0,15622$ est comprise entre 0 et 1, ce qui voudrait dire que l'adsorption est favorable.

Tableau 41: Constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich relatifs à la fixation des molécules de BM sur les floes d'hydroxydes de fer

Langmuir				Freundlich		
Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2	K_f (L/mg)	n	R^2
25,2525	0,03600	0,15622	0,963	2,50957	0,82082	0,917

IX-6 Calcul des paramètres thermodynamiques d'équilibre

En supposant que $\Delta H^0(T)$ et $\Delta S^0(T)$ ne varient pas dans l'intervalle de température considéré, alors les valeurs prises par ces grandeurs thermodynamiques sont données respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln K_L = 1/T$. La figure 58 présente la variation de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$. Les valeurs correspondant à $\Delta G^0(T)$, $\Delta H^0(T)$ et $\Delta S^0(T)$ sont consignées dans le tableau 42.

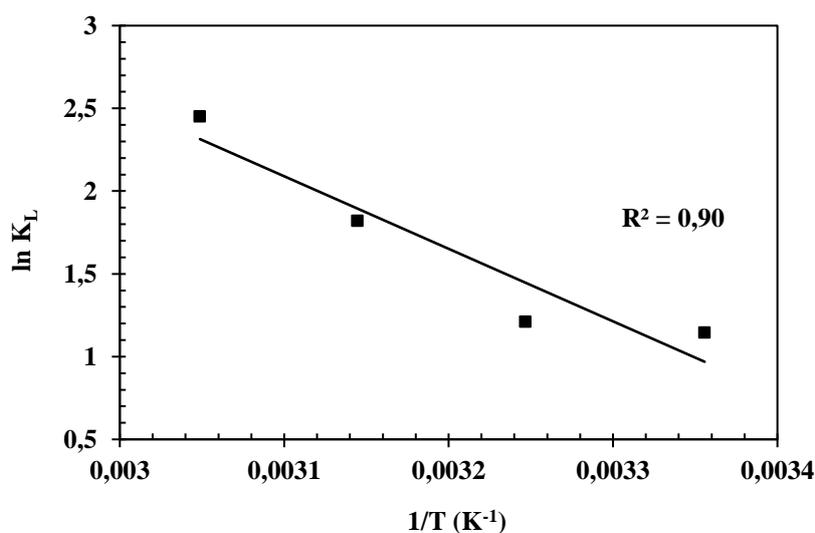


Figure 58: Variation de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$

Les valeurs de ΔG^0 calculées étant toutes négatives, ceci confirme que le processus d'adsorption des molécules de BM sur les oxyhydroxydes de fer a lieu spontanément. De plus, l'augmentation de la température favorise la réaction. L'amélioration du processus avec la température pourrait être attribuée à l'élargissement de la taille des pores des hydroxydes de fer (adsorbant) et/ou l'activation de leur surface (Ganesan *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2015, 2014). La valeur positive de l'enthalpie ΔH^0 indique la nature endothermique de la réaction qui a lieu. Quant à de l'entropie ΔS^0 , sa valeur positive traduit selon Vasudevan *et al.* (2012b) l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Il existerait ainsi une certaine affinité entre les molécules de BM en solution et les oxyhydroxydes de fer (phase solide) en solution. Le calcul de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction au moyen de la formule R.IX.5 permet d'apprécier l'intensité des liaisons établies.

$$k = A. e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{R. IX. 5})$$

Dans cette expression, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, A le facteur pré exponentiel, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température en Kelvin. La valeur relativement faible ($5,9012772 < 20 \text{ KJ/mol}$) de E_a indique une physisorption. Autrement dit, les liaisons entre les molécules de BM et les hydroxydes de fer (liaison adsorbat-adsorbant) sont de type Van der Waals, c'est-à-dire des liaisons de faible intensité pouvant facilement être rompues (Adeogun et Balakrishnan, 2016; Kamaraj *et al.*, 2016).

Tableau 42: Valeurs des grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les d'hydroxydes de fer

Température (K)	$\ln K_L$	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	1,145321	-2,477572		
308	1,209385	-2,560712	36,441093	130,338578
318	1,819223	-2,643852		
328	2,449899	-2,726992		

IX-7 Application au traitement des eaux usées d'industrie textile (EUIT)

IX-7-1 Caractérisation physico-chimique des eaux usées d'industrie textile

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des eaux usées d'industrie textile (EUIT) sont résumés dans le tableau 43. Les résultats montrent que ces EUIT de couleur verdâtre (figure 17), sont turbides, présentent un caractère alcalin et une DCO relativement élevée. La valeur de la DCO indique que ces eaux usées sont chargées en matière organique et pourraient être classées selon Jarmany *et al.*, (2002), dans la catégorie des effluents textiles "moyennement concentrés" (800-1600 mg/L). En outre, la faible valeur de l'indice de biodégradabilité ($DBO_5/DCO = 0,02$) suggère qu'un traitement direct des EUIT par des méthodes biologiques serait probablement peu efficace.

Les éléments traces métalliques détectés (Cu, Zn et Cr) dans ces effluents, présentent des concentrations respectant les normes de rejet du ministère ivoirien de l'environnement et du développement durable. Toutefois, ces différents éléments traces devraient faire l'objet d'un suivi régulier, en particulier, le cuivre (Cu) étant donné le caractère toxique et bioaccumulable de ces derniers dans l'environnement. Notons en particulier que ces eaux présentent une

conductivité élevée. Cette bonne conductivité est le signe d'une importante minéralisation de la solution qui pourrait permettre un traitement direct par EC sans ajout de réactifs chimiques (Gao *et al.*, 2010). On observe également une salinité importante des EUIT soit 10,2 ‰. L'étude comparative ayant montré que le procédé EC présente les meilleurs résultats en terme de rapport coût-efficacité, c'est donc ce dernier qui sera appliqué au traitement des EUIT.

Tableau 43: Caractéristiques physico-chimiques des Eaux Usées d'Industrie Textile (EUIT)

Paramètres	Valeurs	Normes de rejet ivoiriennes*
Turbidité (NTU)	85	< 25
Taux de Solides Dissous (mg/L)	2,6	-
pH	11,84	5,5 - 8,5
Nitrates (mg/L)	839,58	50
Orthophosphates (mg/L)	0,9625	15
Chlorures (mg/L)	839,58	-
Conductivité (μ S/cm)	2836	200 - 1000
Salinité (‰)	10,2	-
Potentiel Rédox (mV)	-247,6	-
DCO (mgO₂/L)	1024,6	300
DBO ₅ (mg /L)	20	100
DBO ₅ /DCO	0,02	-
Sulfates (mg/L)	629	-
MES (mg/L)	0,011	30
Chrome (mg/L)	0,115	0,5
Zinc (mg/L)	0,478	2
Cuivre (mg/L)	0,499	0,5
Température (°C)	30,1	≤ 40
Couleur	Verdâtre	Incolore

* Arrêté N° 01164 du 04 Novembre 2008

IX-7-2 Effet de matrice

Généralement, les effluents industriels sont des matrices complexes et hétérogènes comme le montrent les résultats de la caractérisation des EUIT. Pour mieux comprendre cet

effet de matrice sur l'efficacité du procédé et se rapprocher de la réalité, nous avons appliqué les conditions optimales obtenues précédemment à différentes matrices. Ces matrices se composent de plusieurs mélanges des colorants Rhodamine B (RhB), Rouge de Méthyle (RM), des EUIT et du BM. La figure 59 montre la variation de la concentration résiduelle du BM en fonction de la matrice testée.

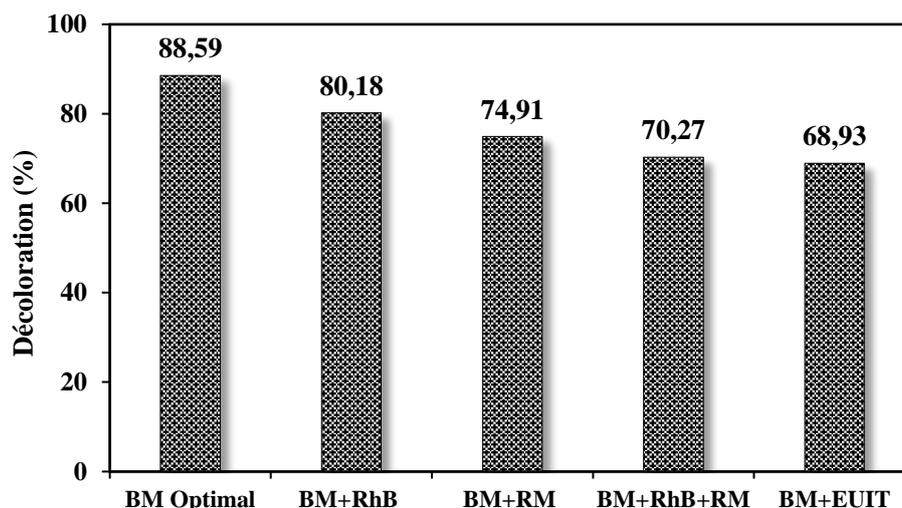


Figure 59: Variation du taux de décoloration du BM pour les différents effluents traités dans les conditions optimales ($I = 1,44A$; $t = 34$ min; $C_{BM} = 11,2$ mg/L ; Electrodes: Fe)

On remarque que l'efficacité de l'élimination du BM diminue au fur et à mesure que le mélange devient plus complexe. De façon plus concrète, d'un taux décoloration du BM de 88,59 % dans les conditions optimales (BM seul) on passe à 80,18 % en présence de RhB (BM + RhB), puis à 79,91 % en présence de RM (BM + RhB) et enfin à 74,45 % dans le mélange ternaire (BM + RhB + RM). Ce taux de décoloration devient encore plus faible en présence des EUIT (BM + EUIT) soit 68,93 %. Le tableau 24 résume les différents résultats obtenus. La diminution progressive du taux d'élimination du BM serait due à l'instauration d'une compétition entre le BM et les autres colorants (RhB; RM ; EUIT) présents en solution pour la fixation sur les sites des hydroxydes de fer (Zhi et Zhang, 2015). En effet, l'ajout successif des colorants RhB, RM et des EUIT rendrait plus difficile l'accès des molécules de BM aux différents sites d'adsorption des hydroxydes métalliques comparativement au cas où le BM se trouvait seul en solution.

Par ailleurs, pour le mélange EUIT+BM où le taux d'élimination du BM est le plus bas (68,93 %), le phénomène de compétition semble plus accentué en raison de la présence

supplémentaire de matière organique (DCO, DBO₅) et inorganique (MES, Cu²⁺, Zn²⁺, PO₄³⁻ etc.) dans le milieu. En effet, ces matières se présentant sous forme soluble et insoluble peuvent facilement (co)précipiter avec les agents coagulants (Fe²⁺; Fe³⁺) ou se fixer à l'instar des colorants sur les floccs d'hydroxydes métalliques. Ce qui réduit encore plus le taux d'élimination du BM dans cette matrice.

Tableau 44: Application des conditions optimales sur les matrices synthétiques et réelles

Paramètres	BM	BM+RhB*	BM+RM*	BM+RhB+RM	BM + EUIT*
pH initial	5,3	5,86	4,62	5,43	2
pH final	6,27	6,12	6,98	6	5,71
Conductivité initiale (µS/cm)	527	558	559	392	7,82.10 ³
Conductivité finale (µS/cm)	590	584	609	938	8,81. 10 ³
BM initiale (mg/L)	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
BM finale (mg/L)	1,17	2,22	2,81	3,33	3,48
Décoloration BM (%)	88,59	80,18	79,91	74,45	68,93
Décoloration Théo. BM (%)	80,43	80,43	80,43	80,43	80,43
Décoloration Exp. BM (%)	88,59	88,59	88,59	88,59	88,59
RM initiale (mg/L)	-	-	11,2	11,2	-
RM finale (mg/L)	-	-	0,66	0,7	-
Décoloration RM (%)	-	-	94,11	93,75	-
RhB initiale (mg/L)	-	11,2	-	11,2	-
RhB finale (mg/L)	-	2,8	-	4,16	-
Décoloration RhB (%)	-	75	-	62,86	-
Perte masse (g)	0,087	2,16	2,43	2,35	2,71
Perte masse (kg/m ³)	-	1,7	1,43	1,38	1,59
Energie Théo. (kWh/m ³)	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04
Energie Réelle (kWh/m ³)	3,59	2,058	2,98	3,012	2,087

* BM = Bleu de Méthylène ; RhB = Rhodamine B; RM = Rouge de Méthyle ; EUIT = Eaux Usées Industrie Textile

Conclusion partielle

Au terme de ce chapitre, il ressort que la méthodologie des plans d'expérience constitue un moyen efficace pour modéliser et optimiser l'élimination du BM par le procédé EC. En effet, elle a permis de montrer, à travers un plan factoriel complet, que tous les facteurs principaux hormis le type d'électrode et les interactions ont chacun un effet significatif sur l'efficacité du procédé. On note que l'augmentation de la concentration en BM a un effet négatif c'est-à-dire que celle-ci réduit l'efficacité du traitement. A contrario, l'augmentation des facteurs intensité de courant et temps d'électrolyse vers leur niveau haut améliore l'efficacité du traitement. A la suite du plan factoriel complet, un plan central composite a servi à l'optimisation multi-objective du modèle mathématique du 2nd degré établi. Cette optimisation a consisté à rechercher la combinaison des facteurs qui maximisent le taux de décoloration et minimisent à la fois l'énergie consommée. La solution théorique obtenue fixe la concentration à 11,2 mg/L, l'intensité de courant à 1,44 A et le temps d'électrolyse à 33,93 min pour obtenir 80,43 % de décoloration. Suivant ces conditions, l'énergie consommée devrait être de 5,04 kWh.m⁻³. En appliquant ces conditions optimales, les résultats expérimentaux obtenus (88,59 % ; 3,59 kWh.m⁻³) se sont révélés proches des valeurs prédites. Cela démontre la qualité du modèle de 2nd degré. Sur la base de ces conditions, le coût du traitement a pu être estimé à 186,29 francs CFA par mètre cube de solution traitée. Le procédé EC semble par conséquent économiquement viable comparativement à un traitement par adsorption sur des hydroxydes métalliques électrogénérés (ApEC-Fe) plus onéreux avec un coût de 2165,74 FCFA/m³. L'étude du mécanisme a permis de montrer que la cinétique d'élimination obéit à un modèle de pseudo-second ordre tandis que l'adsorption des molécules de BM sur les hydroxydes métalliques se fait en monocouche tel que décrit par l'isotherme de Langmuir. Enfin, l'application des conditions optimales sur des eaux usées d'industrie textiles contaminées en BM a montré une diminution du taux de décoloration de plus de 19 % (de 88,59 à 68,93 %). Cette diminution serait due à l'existence d'une compétition entre les molécules de BM et les polluants présents dans ces eaux usées pour l'accès aux sites d'adsorption à la surface des hydroxydes métalliques.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

L'objectif général de ce travail était d'éliminer le Bleu de Méthylène (BM) par les procédés d'adsorption sur hydroxydes métalliques électrogénérés et d'électrocoagulation.

En ce qui concerne la caractérisation physico-chimique des adsorbants préparés par réaction électrochimique (ApEC-Fe), l'analyse EDS a montré que ces matériaux sont riches en fer (25,45 %). Il faut noter que ces adsorbants sont mésoporeux avec une surface spécifique relativement faible équivalent à $67,3607 \text{ m}^2/\text{g}$. Le pH de la solution est un paramètre sensible étant donné que l'on a pu observer une meilleure adsorption des molécules de BM à pH supérieur au point isoélectrique ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}=6,25$). L'analyse par DRX a également révélé que les ApEC-Fe sont constitués principalement d'oxyhydroxydes dont la lépidocrocite, la goéthite, la magnétite et la feroxyhite reconnus pour leur capacité d'adsorption des polluants en solution. Une fois les ApEC-Fe caractérisés, il s'est agi par la suite de modéliser et d'optimiser l'élimination du BM en appliquant la méthodologie des plans d'expérience. C'est ainsi que l'étude des effets a montré que dans le domaine expérimental choisi, tous les quatre facteurs principaux (masse (ApEC-Fe), temps de contact, vitesse d'agitation et concentration) de même que l'interaction masse (ApEC-Fe)-concentration sont significatifs. Par ailleurs, l'analyse des coefficients du modèle mathématique a montré qu'il faut fixer tous ces facteurs à leur niveau haut pour une meilleure décoloration de la solution de BM. Après optimisation du modèle mathématique à l'aide d'un plan Box Benhken (PBB), les conditions optimales proposées se présentaient comme suit : 1,27 g pour la masse des ApEc-Fe ; 4,66 heures pour le temps de contact ; une vitesse d'agitation maintenue à 436,16 tours/min et enfin 15,95 mg/L pour la concentration en BM. Les valeurs expérimentales obtenues pour le taux de décoloration du BM soit 70,58 % se sont révélées globalement proches de celles prédites (75 %) par le modèle mathématique démontrant par conséquent la validité de celui-ci.

Dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement, le procédé EC a été appliqué à la suite du traitement par adsorption sur les ApEC-Fe. L'application du procédé EC a permis de montrer que son efficacité dépend de plusieurs paramètres opératoires dont la vitesse d'agitation, la distance inter-électrode, le pH, l'intensité du courant appliquée (A) et le temps d'électrolyse (min). Plus concrètement, les résultats obtenus ont montré que la vitesse d'agitation ne devrait pas dépasser 700 tours/min au risque de briser les floes d'hydroxydes métalliques formés *in-situ*. Aussi, en raison de la résistance induite par une distance inter-électrode trop grande, un rapprochement maximal des électrodes ($d_{\text{IE}} = 1 \text{ cm}$) doit-il être observé. Concernant l'effet du pH, les résultats obtenus ont montré qu'il est avantageux de fixer le pH de la solution à 7 et 8

respectivement pour des électrodes en aluminium et en fer. Il est à noter également que les boues produites pourront être disposées plus facilement en raison d'une importante siccité (10,52 %).

Afin de modéliser et optimiser le traitement par procédé EC, nous avons eu recours également à la méthodologie des plans d'expérience (MPE). A cet effet, l'application d'un plan factoriel complet (PFC) a permis de montrer que tous les facteurs principaux (X_i) hormis le type d'électrode et les interactions (X_iX_j) ont chacun un effet significatif sur l'efficacité du traitement. Il faut remarquer, en particulier, que l'augmentation de la concentration en BM (X_1) a un effet négatif sur le traitement. En revanche, l'augmentation du niveau des facteurs intensité de courant (X_2) et temps d'électrolyse (X_3) améliore l'efficacité du traitement (effet positif).

A la suite de ce PFC, un plan central composite (PCC) a servi à l'optimisation multi-objective du modèle mathématique établi. Cette optimisation a consisté à rechercher la combinaison des facteurs qui maximisent le taux de décoloration et minimisent simultanément l'énergie électrique consommée. Selon ces critères retenus, pour avoir 80,43 % de décoloration et $5,04 \text{ kWh.m}^{-3}$, il faudrait fixer la concentration de BM à 11,2 mg/L, imposer une intensité de courant de 1,44 A durant 33,93 min d'électrolyse en utilisant des électrodes en fer. Les résultats expérimentaux obtenus (88,59 % ; $3,59 \text{ kWh.m}^{-3}$), en appliquant ces conditions optimales, se sont révélés proches des valeurs prédites, démontrant ainsi la qualité du modèle postulé. D'un point de vue économique, avec un coût estimé à $186,29 \text{ FCFA.m}^{-3}$ de BM éliminé, on peut estimer que le traitement par EC est nettement moins coûteux que celui par adsorption sur des hydroxydes électrogénérés dont le coût s'élève à $2165,74 \text{ FCFA.m}^{-3}$.

L'étude cinétique de l'élimination du BM a relevé que le modèle de pseudo-second ordre décrivait parfaitement la réaction tandis que l'isotherme de Langmuir, avec une adsorption monocouche, semble mieux adapté pour rendre compte du mécanisme d'adsorption du BM. Quant à l'étude thermodynamique, elle a mis en évidence le caractère spontané ($\Delta G^0 < 0$) et la nature endothermique ($\Delta H^0 > 0$) de la réaction qui a lieu. Pour ce qui est de l'entropie du système (ΔS^0), sa valeur positive traduit l'augmentation du désordre moléculaire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. En outre, la valeur relativement faible de l'énergie d'activation ($E_a = 5,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suggère une physisorption.

Enfin, le procédé EC ayant donné les meilleurs résultats en terme de rapport coût-efficacité, les conditions optimales ont été appliquées à des eaux usées d'industrie textiles dopées en BM. Les résultats obtenus montrent qu'il s'instaure une compétition entre le BM et les autres polluants présents en solution pour la fixation sur les sites d'adsorption des

hydroxydes métalliques générés *in situ*. Cela a conduit à une réduction du taux de décoloration du BM passant de 88,59 % à 68,93 %.

PERSPECTIVES

À partir des résultats obtenus sur l'étude du traitement des effluents d'industries textiles par procédé d'EC et par adsorption sur les ApEC-Fe, plusieurs perspectives pourraient être envisagées. Il s'agira donc dans la suite de cette étude de :

- 1) développer l'EC-Solaire :** La consommation énergétique liée au procédé EC pourrait constituer un facteur limitant à son emploi notamment dans certaines localités non couvertes par le réseau électrique. Cette équation pourrait être résolue en utilisant des panneaux photovoltaïques (solaires) comme source d'énergie renouvelable en substitution ou en appoint à l'électricité conventionnelle. Ainsi, l'intégration de modules photovoltaïques dans un dispositif pilote rendrait le procédé EC plus autonome d'un point de vue énergétique surtout sous nos tropiques où le gisement solaire demeure abondant quasiment toute l'année. En effet, cela réduirait d'une part le coût économique du traitement. D'autre part, l'implantation d'unités de décontamination électrolytiques mobiles, simples et efficaces, à large spectre de dépollution dans les zones isolées comme les villages n'ayant pas accès à un système d'assainissement efficace serait facilité. Cet axe de recherche représente un véritable défi dans la mesure où peu de travaux dans la littérature sont rapportés sur le développement et l'application de dispositif de traitement électrolytique fonctionnant à l'énergie solaire ;
- 2) valoriser les boues d'EC :** Les résultats de la caractérisation physico-chimique (EDS; DRX) des ApEC-Fe ont montré que ce sont des composés relativement riches en fer (Fe: 32,75%). Ainsi, les ions ferreux (Fe^{2+}) contenus dans les boues d'EC pourraient être récupérés par voie chimique (lixiviation, digestion) et ensuite (ré)utilisés comme catalyseurs afin de générer, par exemple des radicaux hydroxyyles (OH°) dans le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Les polluants organiques réfractaires seraient, par conséquent, oxydés jusqu'à leur minéralisation complète grâce à ces puissants oxydants. Cette voie de valorisation des boues d'EC apparaît originale, étant donné qu'elle a été peu explorée dans la littérature.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adegoke, K.A., Bello, O.S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, (12): 8–24.
- Adeogun, A.I., Balakrishnan, R.B., 2017. Kinetics, isothermal and thermodynamics studies of electrocoagulation removal of basic dye rhodamine B from aqueous solution using steel electrodes. *Applied Water Science*, (7): 1711–1723.
- Adeogun, A.I., Balakrishnan, R.B., 2016. Electrocoagulation removal of anthraquinone dye Alizarin Red S from aqueous solution using aluminum electrodes: kinetics, isothermal and thermodynamics studies. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, (6): 199–213.
- Adyel, T., Rahman, S., Khan, M., Islam, S.M., 2012. Analysis of heavy metal in electrocoagulated metal hydroxide sludge (EMHS) from the textile industry by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Metals*, (2): 478–487.
- Adyel, T.M., Rahman, S.H., Islam, S.M.N., Sayem, H., Zaman, M.M., 2012. Geo-engineering potentiality of electrocoagulated metal hydroxide sludge (emhs) from textile industry and emhs amended soil for using as building material. *International Journal of Current Research*, (4): 21-25.
- Ae, Y., Ba, F., Karakaşz, K., 2015. A new adsorbent for fluoride removal: The utilization of sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Global Nest J*, (17): 186–197.
- Ahangarnokolaei, M.A., Ganjidoust, H., Ayati, B., 2018. Optimization of parameters of electrocoagulation/flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes. *Journal of Water Reuse and Desalination*, (8): 278–292.
- Akbari, S., Ghanbari, F., Moradi, M., 2016. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, (294): 298–307.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, (44): 461–470.
- An, C., Huang, G., Yao, Y., Zhao, S., 2017. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*, (579): 537–556.
- Ano, J., Assémian, A.S., Yobouet, Y.A., Adouby, K., Drogui, P., 2019. Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, (129): 184–195.

- Aoudjehane, M., Rezzouk, M., Kellil, A., Aurelle, Y., Guigui, C., 2010. Étude comparative de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe. *rseau*, (23): 17–30.
- Asselin, M., 2007. Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique. Master. Université du Québec, Canada. 255 pages.
- Bamba, D., Dongui, B., Trokourey, A., Zoro, G.E., Athéba, G.P., Robert, D., Wéber, J.V., 2009. Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J. soc. Ouest-Afr. chim*, (28): 41–52.
- Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Roa, G., Bernal-Martinez, L., 2011a. Physicochemical aspects of electrocoagulation. *Separation & Purification Reviews*, (40): 1–24.
- Barrera-Díaz, C., Martínez-Barrera, G., Gencel, O., Bernal-Martínez, L.A., Brostow, W., 2011b. Processed wastewater sludge for improvement of mechanical properties of concretes. *Journal of Hazardous Materials*, (192): 108–115.
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., Kobya, M., 2007. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*, (128): 155–161.
- Beauchesne, I., 2008. Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales. Thèse de Doctorat. Université du Québec, Canada. 202 pages.
- Bennajah, M., 2007. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflottation en réacteur airlift. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 200 pages.
- Bensaïd, J., 2009. Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur les hydroxydes d'aluminium. Thèse de Doctorat. Maroc. 196 pages.
- Bezerra, M.A., Ferreira, S.L.C., Novaes, C.G., dos Santos, A.M.P., Valasques, G.S., da Mata Cerqueira, U.M.F., dos Santos Alves, J.P., 2019. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. *Talanta*, (194): 941–959.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, (166): 603–643.
- Briton, B.G.H., Duclaux, L., Richardson, Y., Yao, K.B., Reinert, L., Soneda, Y., 2018. Optimization of total organic carbon removal of a real dyeing wastewater by heterogeneous Fenton using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, (136): 186–198.
- Cabrera, L., Gutierrez, S., Menéndez, N., Morales, M. del P., Herrasti, P., 2008. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*, (53): 3436–3441.

- Candiotti, L.V., De Zan, M.M., Camara, M.S., Goicoechea, H.C., 2014. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, (124): 123–138.
- Cardenas-Peña, A.M., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., 2012. Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, (7): 6142–6153.
- Chafi, M., Gourich, B., Essadki, A.H., Vial, C., Fabregat, A., 2011. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. *Desalination*, (281): 285-292.
- Chekem, C.T., 2017. Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales: application au traitement de l'eau par photocatalyse Thèse de Doctorat. Université de Perpignan, France. 235 pages.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, (38): 11–41.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and purification technology*, (19): 65–76.
- Chou, W.-L., Huang, Y.-H., 2009. Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, (172): 46–53.
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Carnevale Miino, M., Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal of Environmental Management*, (236): 727–745.
- Daghrir, R., 2010. Développement d'un procédé hybride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires. Master. Université du Québec, Canada. 188 pages.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N., 2006. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, (129): 116–122.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A., Kasiri, M.B., 2004. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, (112): 55–62.
- Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E., 2015. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*, (147): 55–72.
- Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, (167): 1–9.
- Demirci, Y., Pekel, L.C., Alpbaz, M., 2015. Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment. *International journal of electrochemical science*, (10): 2685–2693.

- Dia, O., 2017. Combinaison des procédés de biofiltration et d'électrocoagulation pour le traitement des lixiviats des sites d'enfouissement sanitaires. Thèse de Doctorat. Université du Québec, Canada. 341 pages.
- Dia, O., Drogui, P., Buelna, G., Dubé, R., Ihsen, B.S., 2017. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere*, (168): 1136–1141.
- Dia, O., Drogui, P., Dubé, R., Buelna, G., 2016. Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires-revue de littérature. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, (29): 63–89.
- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng*, (3): 257-272.
- Drogui, P., Meunier, N., Mercier, G., Blais, J.-F., 2011. Removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from Acidic Soil Leachate: a comparative study between electrocoagulation, adsorption and chemical precipitation processes. *International Journal of Environment and Waste Management*, (8): 241–257.
- Durakovic, B., 2017. Design of experiments application, concepts, examples: State of the art. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, (5): 421-439.
- Durango-Usuga, P., Guzmán-Duque, F., Mosteo, R., Vazquez, M.V., Peñuela, G., Torres-Palma, R.A., 2010. Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, (179): 120–126.
- Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of environmental management*, (90): 1663–1679.
- Essadki, A.H., Gourich, B., Vial, C., Delmas, H., Bennajah, M., 2009. Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external-loop airlift reactor. *Journal of hazardous materials*, (168): 1325–1333.
- Eyvaz, M., Gürbulak, E., Kara, S., Yüksel, E., 2014. Preventing of Cathode Passivation/Deposition in Electrochemical Treatment Methods – A Case Study on Winery Wastewater with Electrocoagulation. *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, (8):1-38.
- Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W., Winardi, S., 2012. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Advanced Powder Technology*, (23): 328–333.
- Fayad, N., 2017. Mise en oeuvre du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées et pour la séparation et la purification de milieux biologiques. Thèse de Doctorat. Clermont Auvergne, France. 207 pages.

- Feinberg, M., 1996. La validation des méthodes d'analyse : Une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire. Dunod, Paris. 397 pages.
- Flilissa, A., Méléard, P., Darchen, A., 2016. Cetylpyridinium removal using phosphate-assisted electrocoagulation, electroreduction and adsorption on electrogenerated sorbents. *Chemical Engineering Journal*, (284): 823–830.
- Flilissa, A., Méléard, P., Darchen, A., 2013. Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes. *Desalination and Water Treatment*, (51): 6719–6728.
- Ganesan, P., Lakshmi, J., Sozhan, G., Vasudevan, S., 2013. Removal of manganese from water by electrocoagulation: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, (91): 448–458.
- Gao, S., Du, M., Tian, J., Yang, Jianyu, Yang, Jixian, Ma, F., Nan, J., 2010. Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal. *Journal of hazardous materials*, (182): 827–834.
- García-Gómez, C., Drogui, P., Zaviska, 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (732): 1–10.
- García-Gómez, C., Rivera-Huerta, M.L., Almazán-García, F., Martín-Domínguez, A., Romero-Soto, I.C., Burboa-Charis, V.A., Gortáres-Moroyoqui, P., 2016. Electrocoagulated Metal Hydroxide Sludge for Fluoride and Arsenic Removal in Aqueous Solution: Characterization, Kinetic, and Equilibrium Studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227 (3): 96.
- Garg, K.K., Prasad, B., 2016. 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): 178–190.
- Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N., Ray, S., 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of hazardous materials*, (127): 134–140.
- Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., 2006a. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent—Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, (122): 107–115.
- Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., 2006b. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. *Separation and purification technology*, (52): 102–109.
- Gomes, J.A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J.R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E., 2007. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*, (139): 220–231.

- Gopi, D., Thameem Ansari, M., Kavitha, L., 2016. Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium. *Arabian Journal of Chemistry*, (9): S829–S834.
- Gotić, M., Musić, S., 2007. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, (834): 445–453.
- Goupy, J., Creighton, L., 2006. Introduction aux plans d'expériences-3ème édition Dunod. 324 pages.
- Gupta, V.K., Suhas, null, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of Environmental. Management*, (90): 2313–2342.
- Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., Naja, J., 2017. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, (404): 1–21.
- Ho, Y.-S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, (136): 681–689.
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental. Management*, (182): 351–366.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, (59): 355–367.
- Ibrahim, M., Serrano, K. G., Noe, L., Garcia, C., Verelst, M. (2009). Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. *Electrochimica acta*, (1), 155-158.
- Jarmany, A., Kheribech, A., Mountadar, M., 2002. La décoloration des rejets liquides de textile par electrocoagulation. *Physical Chemical News*, (6): 101-109.
- Jiang, J.-Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G.H., Brandon, N., 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Ressources*, (36): 4064–4078.
- Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R., 2004. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre Textile & Reasearch*, (29): 239-259.
- Jung, K.-W., Choi, B.H., Ahn, K.-H., Lee, S.-H., 2017. Synthesis of a novel magnetic Fe₃O₄/γ-Al₂O₃ hybrid composite using electrode-alternation technique for the removal of an azo dye. *Applied Surface Science*, (423): 383–393.
- Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., 2012. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, (1): 2–45.
- Kamaraj, R., Pandiarajan, A., Jayakiruba, S., Naushad, M., Vasudevan, S., 2016. Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling for removal of nitrate from liquids by facile one-pot electrosynthesized nano zinc hydroxide. *Journal of Molecular Liquids Complete*, (2015): 204–211.

- Karam, S., 2004. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France. 204 pages.
- Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., 2010. Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, (23): 375–388.
- Karimifard, S., Moghaddam, M.R.A., 2018. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, (640): 772–797.
- Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R., Seyyedi, K., 2005. Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2(4): 365.
- Kasiri, M.B., Modirshahla, N., Mansouri, H., 2013. Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology. *International Journal of Indian Chemistry*, (4): 3.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y., 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (6): 4676–4697.
- Khandare, R.V., Govindwar, S.P., 2015. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, (33): 1697–1714.
- Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent--a review. *Journal of Environmental Management*, (128): 949–963.
- Kim, T.-H., Park, C., Shin, E.-B., Kim, S., 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, (150): 165–175.
- Kobyas, M., Bayramoglu, M., Eyvaz, M., 2007. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, (148): 311–318.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2006. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, (132): 183–188.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Sözbir, M. (2010). Decolorisation of aqueous reactive dye Remazol Red 3B by electrocoagulation. *Coloration Technology*, (5), 282-288.
- Kombila, D., 2013. Développement d'une filière physico-chimique de traitement du lisier bovin. Thèse de Doctorat. Université du Québec, Canada. 161 pages.
- Körbahti, B.K., Tanyolaç, A., 2008. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, (151): 422–431.
- Koren, J.P.F., Syversen, U., 1995. State-of-the-art electroflocculation. *Filtration & Separation*, (32): 153–146.

- Kosmulski, M., 2012. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, (171–172), 77–86.
- Kosmulski, M., 2009. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, (152): 14–25.
- Kuokkanen, V. (Ville), 2016. Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery: techno-economic studies. Thèse de Doctorat. University of Oulu, Finlande. 114 pages.
- Lambert, A., Drogui, P., Daghrir, R., Zaviska, F., Benzaazoua, M., 2014. Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. *Journal of Environmental Management*, (133): 78–85.
- Larue, O., 2003. Application d'un champ électrique continu pour améliorer la séparation liquide-solide de suspensions colloïdales. Thèse de Doctorat. Université de Technologie de Compiègne, France. 194 pages.
- Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C., Durand, B., 2003. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation and Purification Technology*, (31): 177–192.
- Lee, S.Y., Gagnon, G.A., 2016. Growth and structure of flocs following electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, (163): 162–168.
- Lemlikchi, W., 2012. Elimination de la pollution organique des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, Algérie. 173 pages.
- Li, W., Mu, B., Yang, Y., 2019. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, (277): 157–170.
- Liu, N., Wu, Y., 2019. Removal of methylene blue by electrocoagulation: a study of the effect of operational parameters and mechanism. *Ionics*, 1–8.
- Lozano, I., Casillas, N., León, C.P. de, Walsh, F.C., Herrasti, P., 2017. New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles. *Journal of Electrochemical Society*, (164): D184–D191.
- Majdi, M.R., Danaee, I., Nikmanesh, S., 2016. Kinetic and thermodynamic investigations on the electrocoagulation of methyl orange from aqueous solution using aluminum electrodes. *Bulgarian Chemical Communications*, (48): 628–635.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (Fe(OH)₃), schwertmannite (FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ε-Fe₂O₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (68): 1049–1059.
- Mäkelä, M., 2017. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, (151): 630–640.

- Manrique-Julio, J., Machuca-Martinez, F., Marriaga-Cabrales, N., Pinzon-Cardenas, M., 2016. Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (401): 81–85.
- Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., 2011. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, (24): 209–238.
- Marien, C., 2017. Synthèse, caractérisation et réactivité de matériaux nanostructurés en TiO₂ pour la dégradation photo (électro) catalytique du Paraquat. Thèse Doctorat. Université de Strasbourg, France. 170 pages.
- Marín, T., Ortega, D., Montoya, P., Arnache, O., Calderón, J., 2014. A new contribution to the study of the electrosynthesis of magnetic nanoparticles the influence of the supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, (12): 1401-1410.
- Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A., 2010. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, (250): 573–577.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Kooshaiian, S., 2007. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*, (74): 249–257.
- Mohammadlou, N., Rasoulifard, M.H., Vahedpour, M., Eskandarian, M.R., 2014. The kinetic and thermodynamic study for decolorization of Congo red from aqueous solution using electrocoagulation process, *Journal of Applied Chemical Research* (4): 123-142.
- Molano-Mendoza, M., Donneys-Victoria, D., Marriaga-Cabrales, N., Mueses, M.A., Puma, G.L., Machuca-Martínez, F., 2018. Synthesis of Mg-Al layered double hydroxides by electrocoagulation. *MethodsX*, (5): 915–923.
- Mollah, M.Y., Morkovsky, P., Gomes, J.A., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, (114): 199–210.
- Mollah, M.Y.A., Gomes, J.A.G., Das, K.K., Cocke, D.L., 2010. Electrochemical treatment of Orange II dye solution--use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *Journal of Hazardous Materials*, (174): 851–858.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, (84): 29–41.
- Mook, W.T., Aroua, M.K., Issabayeva, G., 2014. Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (38): 36–46.
- Moradi, M., Eslami, A., Ghanbari, F., 2016. Direct Blue 71 removal by electrocoagulation sludge recycling in photo-Fenton process: response surface modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment*, (57): 4659–4670.

- Moreno C, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., 2009. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (48): 2275–2282.
- Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M.J., 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management* (186): 24–41.
- Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Ajeel, M.A., Alaba, P.A., 2017. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. *Reviews in Chemical Engineering*, (3): 262-292.
- Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Ajeel, M.A., Sopian, K., Hasan, H.A., 2016. Electrocoagulation by solar energy feed for textile wastewater treatment including mechanism and hydrogen production using a novel reactor design with a rotating anode. *RSC Advances*, (6): 10192–10204.
- Nariyan, E., Sillanpää, M., Wolkersdorfer, C., 2017. Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine—performance, isotherm and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, (177): 363–373.
- Netzer, N.L., Must, I., Qiao, Y., Zhang, S.-L., Wang, Z., Zhang, Z., 2017. Biomimetic supercontainers for size-selective electrochemical sensing of molecular ions. *Scientific Reports* (7): 1-6.
- Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V., Maity, A., 2017. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, (191): 35–57.
- Oulebsir, A., Chaabane, T., Zaidi, S., Omine, K., Alonzo, V., Darchen, A., Msagati, T.A.M., Sivasankar, V., 2017. Preparation of mesoporous alumina electro-generated by electrocoagulation in NaCl electrolyte and application in fluoride removal with consistent regenerations. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N.M., 2012. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (43): 282-290.
- Pallier, V., 2008. Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France. 282 pages.
- Parga, J.R., Valenzuela, J.L., Munive, G.T., Vazquez, V.M., Rodriguez, M., 2014. Thermodynamic Study for Arsenic Removal from Freshwater by Using Electrocoagulation Process. *Advances in Chemical Engineering and Science*, (04): 548-556.
- Parga, J.R., Vazquez, V., Moreno, H., 2009. Thermodynamic Studies of the Arsenic Adsorption on Iron Species Generated by Electrocoagulation. *Journal of Metallurgy*, (2009):1-9.

- Pavithra, K.G., P., S.K., V., J., P., S.R., 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (75): 1–19.
- Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., 2010. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal of Environmental Management*, (91): 918–926.
- Pi, K.-W., Xiao, Q., Zhang, H.-Q., Xia, M., Gerson, A.R., 2014. Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Process Safety and Environmental Protection*, (92): 796–806.
- Rabier, F., 2007. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire Thèse de Doctorat. France. 238 pages.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain, G.M., 1994. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, (24): 1077–1091.
- Ramimoghadam, D., Bagheri, S., Hamid, S.B.A., 2014a. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (368): 207–229.
- Rathinam, R., Govindaraj, M., Vijayakumar, K., S.Pattabhi, 2015. Removal of Colour from Aqueous Rhodamine B Dye Solution by Photoelectrocoagulation Treatment Techniques. *Journal of Engineering, Scientific Research and Applications*, (1): 80–89.
- Reffas, A., 2010. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de Café. Thèse de Doctorat. Algérie. 153 pages.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, (77): 247–255.
- Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P.K., 2014. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, (21): 2397–2413.
- Santos, S.C., Vilar, V.J., Boaventura, R.A., 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, (153): 999–1008.
- Secula, M.S., Crețescu, I., Petrescu, S., 2011. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination*, (1–3): 227–235.
- Segura, S.G., Eiband, M.M.S.G., Melo, J.V. de, Martínez-Huitle, C.A., 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal Electroanalytical Chemistry*, (801): 267–299.

- Setyawan, H., Fajaroh, F., Widiyastuti, W., Winardi, S., Lenggoro, I.W., Mufti, N., 2012. One-step synthesis of silica-coated magnetite nanoparticles by electrooxidation of iron in sodium silicate solution. *Journal of Nanoparticle Research*, (14): 807.
- Setyawan, H., Widiyastuti, W., 2019. Progress in the Preparation of Magnetite Nanoparticles through the Electrochemical Method. *KONA Powder and Particle Journal*, (36): 2019011.
- Sharma, P., Joshi, H., 2016. Utilization of electrocoagulation-treated spent wash sludge in making building blocks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, (13): 349–358.
- Shon, H.K., Phuntsho, S., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Nghiem, L.D., Kim, G.J., Kim, J.B., Kim, J.-H., 2010. Preparation of titanium dioxide nanoparticles from electrocoagulated sludge using sacrificial titanium electrodes. *Environmental Science & Technology*, (44): 5553–5557.
- Singh, A., Saraswathy, T., Ramesh, S.T., 2013. New Trends in Electrocoagulation for the Removal of Dyes from Wastewater: A Review. *Environmental Engineering Science*, (30): 333-349.
- Singh, K., Arora, S., 2011. Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (41): 807–878.
- Song, P., Yang, Z., Xu, H., Huang, J., Yang, X., Wang, L., 2014. Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe–Al electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (53): 12911–12919.
- Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Huang, J., Wang, L., 2015. Optimization, kinetics, isotherms, and thermodynamics studies of antimony removal in electrocoagulation process. *Water, Air, & Soil Pollution*, (226): 380.
- Taheri, M., Moghaddam, M.R.A., Arami, M., 2012. Optimization of Acid Black 172 decolorization by electrocoagulation using response surface methodology. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineer*, 9 (23):1-8.
- Tak, Bong-yul, Tak, Bong-sik, Kim, Y., Park, Y., Yoon, Y., Min, G., 2015. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD). *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, (28): 307–315.
- Tchomgui-Kamga, E., Audebrand, N., Darchen, A., 2013. Effect of co-existing ions during the preparation of alumina by electrolysis with aluminum soluble electrodes: structure and defluoridation activity of electro-synthesized adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, (254): 125–133.
- Tinsson, W., 2010a. Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, Mathématiques et Applications. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (67). 535 pages.
- Tinsson, W., 2010b. La notion de plan d'expérience. Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques 3–37. 535 pages.

- Tir, M., 2008. Utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions hydrocarbures/eau. Thèse de Doctorat. Algérie. 178 pages.
- Tremblay, J., Blais, J.-F., Drogui, P., Mercier, G., 2008. Stockage et stabilité à long terme de boues d'épuration municipales décontaminées et stabilisées par voie chimique ou biologique. *Journal of Environmental Engineering and Science*, (7): 357–368.
- Uçar, B., Güvenç, A., Mehmetoglu, Ü., 2011. Use of aluminium hydroxide sludge as adsorbents for the removal of reactive dyes: Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies. *Hydrology Current Research*, (112).
- Valero, D., Ortiz, J.M., Expósito, E., Montiel, V., Aldaz, A., 2010. Electrochemical wastewater treatment directly powered by photovoltaic panels: electrooxidation of a dye-containing wastewater. *Environmental Science & Technology*, (44): 5182–5187.
- Van Genuchten, C.M., Dalby, K.N., Ceccato, M., Stipp, S.L.S., Dideriksen, K., 2017. Factors affecting the Faradaic efficiency of Fe (0) electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (5): 4958–4968.
- Vasudevan, S., Jayaraj, J., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2009. Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, (26): 1058–1064.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., 2011. Process Conditions and Kinetics for the Removal of Copper from Water by Electrocoagulation. *Environmental Engineering Science*, (29): 563–572.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2013. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination*, (310): 122–129.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2012a. Electrocoagulation studies on the removal of copper from water using mild steel electrode. *Water Environmental Research*, (84): 209–219.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2012b. Optimization of electrocoagulation process for the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water. *Environ Science Pollution Research*, (19): 2734–2744.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, (93): 154–168.
- Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, (18): 1355–1360.
- Vivier, S., 2002. Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis. Thèse de Doctorat. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, France. 306 pages.
- Wahdame, B., 2006. Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences Thèse de Doctorat. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France. 208 pages.

- Welham, A., 2000. The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, (116): 140–3.
- Weng, Y.-C., Rusakova, I.A., Baikalov, A., Chen, J.W., Wu, N.-L., 2005. Microstructural evolution of nanocrystalline magnetite synthesized by electrocoagulation. *Journal of Materials Research*, (20): 75–80.
- Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M., Karakaş, İ.H., 2011. Waste utilization: The removal of textile dye (Bomaplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*, (277): 156–163.
- Zaidi, S., Chaabane, T., Sivasankar, V., Darchen, A., Maachi, R., Msagati, T.A.M., Prabhakaran, M., 2016. Performance efficiency of electro-coagulation coupled electro-flotation process (EC-EF) versus adsorption process in doxycycline removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, (102): 450–461.
- Zaidi, S., Sivasankar, V., Chaabane, T., Alonzo, V., Omine, K., Maachi, R., Darchen, A., 2019. Preparation and characterizations of thermally regenerable electro-generated adsorbents (EGAs) for a competitor electrocoagulation process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (97): 272–279.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E., 2006. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Material*, (131): 73–78.
- Zaviska, F., 2011. Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de Doctorat. Université du Québec, Canada. 367 pages.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, (22): 535–564.
- Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Huang, B., Dong, H., Huang, J., Yang, Z., Wei, J., Hu, L., Zhang, Q., 2016. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd. *Chemical Engineering Journal*, (284): 247–259.
- Zhang, X., Lin, H., Hu, B., 2016. Phosphorus removal and recovery from dairy manure by electrocoagulation. *RSC Advances*, (6): 57960–57968.
- Zhi, S., Zhang, S., 2015. Effect of co-existing ions on electrode behavior in electrocoagulation process for silica removal. *Desalination and Water Treatment*, (56): 3054–3066.
- Zhou, Yanbo, Lu, J., Zhou, Yi, Liu, Y., 2019. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, (252): 352–365.
- Zidane, F., Drogui, P., Lekhlif, B., Bensaid, J., Blais, J.-F., Belcadi, S., 2008. Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, (155): 153–163.
- Zidane, F., Kaba, N., Bensaid, J., Rhazzar, A., Blais, J.-F., Drogui, P., 2014. Treatment the effluents by adsorption-coagulation with compounds of iron and aluminum prepared by

- indirect electrocoagulation. *Journal of Material and Environmental Science*, (5): 803-810.
- Zidane, F., Qassid, F., El Basri, S., Bensaid, J., Drogui, P., Blais, J.-F., 2012. Décoloration des effluents par des structures adsorbantes générées par électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium et de fer. *rseau*, (25): 33–47.
- Zodi, S., 2012. Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, Nancy, France. 195 pages.
- Zongo, I., 2009. Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de Doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, France. 224 pages.

COMMUNICATIONS ET ARTICLES

COMMUNICATIONS ORALES ET POSTERS

- 1) Colloque Eau, Déchets et Développement Durable (E3D) ,7 au 11 Mars 2016 à l'Université de Lomé (Togo).
- 2) 2^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 11-14 Juillet 2016 (Yamoussoukro).
- 3) 17^{èmes} Journées Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM 2016), 02-05 Août 2016 à Cotonou (Bénin).
- 4) 3^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 29 Mai-2 Juin 2017 (Yamoussoukro).
- 5) 1^{ère} édition des Journées scientifiques du DFR Génie chimique et Agro-Alimentaire (GCAA), 12 au 13 Avril 2018 à l'INP-HB (Yamoussoukro).
- 6) Doctoriales conjointes, 04-08 Juin 2018 à l'Université d'Abomey-Calavi (Bénin).
- 7) 19^{èmes} Journées Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM 2018), 14-17 Août 2018 à Lomé (Togo).
- 8) Finaliste au concours national MT 180 organisé par l'Agence Universitaire Francophone (AUF) à l'Institut Français, Mai 2018 (Abidjan).
- 9) 4^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 03 au 06 Juillet 2018 (Yamoussoukro) (Poster).
- 10) 5^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 10 au 14 Juin 2019 (Yamoussoukro) (**Prix du Meilleur Poster**).
- 11) 20^{èmes} Journées Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM 2019), 6-9 Août 2019 à Bamako (Mali) (**Prix de la Meilleure Communication** du Groupe Thématique 5 (GT5) : Eau, Mines et Environnement).

ARTICLES PUBLIES TIRES DE LA THESE

- 1) Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology. **Alain Stéphane Assémian**, Konan Edmond Kouassi, Patrick Drogui, Kopoin Adouby & David Boa. *Water Air Soil Pollut* (2018) 229:184; 1-13
- 2) *In-situ* generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: Optimization through response surface methodology. **Alain Stéphane Assémian**, Konan Edmond Kouassi, Assen Emmanuella Zogbé, Kopoin Adouby, Patrick Drogui. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2018) 6: 5587–5594
- 3) Removal of Methylene Blue in aqueous solutions by Electrocoagulation process: Adsorption, Kinetics, studies. **Alain Stéphane Assémian**, Konan Edmond Kouassi, Kopoin Adouby, Patrick Drogui and David Boa. *European Journal of Chemistry* (2018) 9 (4): 311-316