

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
et du Génie des Procédés (BIOGEP)



Mémoire de Magister
en ingénierie et environnement
Option : Biotechnologie et Environnement

Présenté par :

Mme BELHOUS-SI AHMED Dihya

Ingénieur d'état en génie biologique de l'USTHB

Intitulé

**Déphosphatation des eaux par
procédés électrochimique
et chimique.**

Soutenu publiquement le **27/09/2012** devant le jury composé de :

| | | | |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-------|
| Président : | MAMERI Nabil | Professeur | ENP |
| Rapporteur : | LOUNICI Hakim | Professeur | CUB |
| Examineurs : | GRIB Hocine | Maitre de conférences A | ENP |
| | BEN YOUSSEF El Hadi | Professeur | ENP |
| Invité : | BOUAMRA Fariza | Maitre assistante A | USTHB |

ENP 2012

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et du Génie des procédés à l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP/ENP).

Mes plus profonds remerciements s'adressent à Monsieur LOUNICI Hakim, professeur à l'université de Bouira, pour avoir encadré ce travail. Merci pour votre disponibilité vos conseils riches tant au niveau scientifiques que rédactionnel mais aussi personnel et humain, ainsi que pour votre soutien permanent dans mes grands moments de doutes.

Je tiens à remercier Monsieur MAMERI Nabil, Professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury, pour la motivation et la bonne humeur qui met au sein de l'équipe du laboratoire de BIOGEP.

Mes plus profonds remerciements s'adressent à Monsieur GRIB Hocine, maître de conférence A à l'ENP, et Monsieur BENYOUSSEF El Hadi, Professeur à l'ENP, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger ainsi qu'à leur compréhension et gentillesse.

Je souhaite également remercier Madame ABDI Nadia, Professeur à l'ENP, et Monsieur BALI, Professeur à l'ENP, pour les cours qu'ils nous ont donné durant l'année théorique de cette formation ainsi que pour leur grande qualité humaine.

A Madame BOUAMRA Fariza pour les encouragements qu'elle m'a prodigué.

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, quelle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Table des matières :

Introduction

CHAPITRE I : Etude bibliographique.

| | |
|---|----|
| I.L'eutrophisation : | 4 |
| II. Les phosphates : | 4 |
| II.1.Définition : | 4 |
| II.2.Forme : | 4 |
| II.3. La spéciation des ions phosphate : | 4 |
| II.4. Source et impact du phosphate sur l'environnement : | 5 |
| II.5. Les méthodes de déphosphatation : | 6 |
| II.5.1. Traitement biologique : | 6 |
| II.5.2. Traitement chimique : | 6 |
| III. Coagulation chimique: | 7 |
| III.1.Théorie de la double couche: | 7 |
| III.2. Mécanismes de déstabilisation des colloïdes par la coagulation : | 8 |
| III.3. Les étapes de l'agrégation : | 9 |
| IV. La coagulation chimique appliquée à la déphosphatation : | 10 |
| IV.1. Le type de coagulant : | 10 |
| IV.2. Le pH de coagulation : | 11 |
| IV.3. La concentration initiale en phosphate : | 11 |
| V.1. Historique du procédé: | 12 |
| V.2. Principe de l'électrocoagulation : | 13 |
| V.3. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation : | 14 |
| ✓ Cas de l'aluminium : | 14 |
| V.4. Les différents types d'électrodes et de connexion électrique : | 16 |
| V.5. Principales lois de l'électrolyse : | 18 |
| VII. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du phosphate : | 19 |
| VII.1. L'espèce coagulante générée : | 19 |
| VII.2. La concentration initiale en phosphate : | 19 |
| VII.3. La densité de courant : | 19 |
| VII.4. Le pH : | 19 |
| VII.5. La distance entre les électrodes : | 19 |

| | |
|---|----|
| VIII. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation : | 19 |
| IX. Théorie sur les plans d'expériences à surface de réponse : | 21 |
| IX.1. Définition des facteurs et des niveaux : | 21 |
| IX.2. Définition d'une réponse : | 22 |
| IX.3. Définition du domaine expérimental : | 22 |
| IX.4. Modèle empirique : | 25 |
| IX.4.1. Plans de Box-Behnken : | 26 |
| IX.4.2. Les plans de Doehlert : | 26 |
| IX.4.3. Les plans composites centrés : | 26 |
| IX.5. Analyse des résultats : | 28 |
| IX.5.1. Analyse mathématique des résultats : | 28 |
| IX.5.2. Analyse statistique des résultats : | 29 |
| IX.5.3. Analyse globale du modèle : | 29 |
| IX.5.4. Analyse statistique des coefficients du modèle : | 32 |
| IX.5.5. Analyse graphique des résultats : | 32 |

CHAPITRE II: Matériel et méthodes.

| | |
|---|----|
| I. Partie expérimentale : | 35 |
| I.1. Méthode systématique : | 35 |
| I.1.1. Coagulation chimique : | 35 |
| I.1.2. L'électrocoagulation : Dispositif expérimental : | 36 |
| I.2. Optimisation par plan d'expérience: | 38 |
| I.2.1. Coagulation chimique : | 38 |
| I.2.2. Electrocoagulation : | 39 |
| II. Analyse des paramètres étudiés : | 41 |
| II.1. Le pH : | 41 |
| II.2. La turbidité : | 41 |
| II.3. La conductivité: | 41 |
| II.4. La DCO : | 41 |
| II.5. Les nitrites : | 41 |
| II.6. Les nitrate : | 41 |
| II.7. La concentration en Magnésium et Calcium : | 41 |

| | |
|--|----|
| II.8. Les chlorure : | 42 |
| II.9. L'Azote ammoniacal : (Annexe) | 42 |
| II.10. Dosage des orthophosphates : | 42 |
| CHAPITRE III: Résultats et discussion. | |
| I. Méthode systématique: | 44 |
| I.1. Coagulation chimique : | 44 |
| I.1.1. Effet de la dose du coagulant et du pH : | 44 |
| I.1.2. Effet de la concentration initiale en orthophosphate : | 48 |
| I.2. L'électrocoagulation : | 51 |
| I.2.1. Effet de l'intensité de courant : | 51 |
| I.2.2. L'effet du pH : | 53 |
| I.2.3. L'effet de la concentration de NaCl : | 55 |
| I.2.4. Effet de la concentration initial en phosphate : | 56 |
| II. Méthode des plans d'expériences : | 58 |
| II.1. Coagulation chimique : | 58 |
| II.1.1. Analyse mathématique des résultats expérimentaux : | 59 |
| II.1.2. Analyses statistiques des résultats expérimentaux : | 59 |
| II.1.3. Analyse graphique des résultats : | 61 |
| II.2. L'électrocoagulation : | 63 |
| II.2.1. Analyse mathématique des résultats expérimentaux : | 65 |
| II.2.2. Analyses statistiques des résultats expérimentaux. | 65 |
| II.2.3. Analyse graphique des résultats : | 69 |
| III. Application à un rejet réel : | 71 |
| III.1. Coagulation chimique : | 71 |
| III.2. Electrocoagulation : | 72 |
| III.3. Comparaison de l'efficacité de l'électrocoagulation et de la coagulation chimique: .. | 73 |
| Conclusion | 76 |

Références bibliographiques.

Annexe.

Liste des figures :

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Diagramme de distribution des ions phosphates en fonction du pH..... | 5 |
| Figure 2: Double couche d'une particule (Yu, 2008) | 7 |
| Figure 3: Stabilité d'une suspension colloïdale (Zongo, 2009) | 8 |
| Figure 4: Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation (Zongo, 2009)..... | 9 |
| Figure 5: Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation (Zongo, 2009) | 11 |
| Figure 6: Schéma du principe de l'électrocoagulation (Holt, 2002) | 13 |
| Figure 7 : Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH | 15 |
| Figure 8 : Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire. | 17 |
| Figure 9: Domaine expérimental continu avec contraintes. | 23 |
| Figure 10: Domaine expérimental cubique. | 24 |
| Figure 11: Domaine expérimental sphérique. | 24 |
| Figure 12 : points expérimentaux d'un plan CCC pour k = 2 facteurs. | 27 |
| Figure 13 : Graphe d'adéquation..... | 28 |
| Figure 14: Surface de réponse..... | 33 |
| Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental de coagulation chimique..... | 36 |
| Figure 16: Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire. (ECB) à 4 électrodes (batch). (1) générateur de courant ; (2) agitateur avec barreau magnétique ; (3) anode ; (4) cathode..... | 37 |
| Figure 17 : Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 10 mg/L | 46 |
| Figure 18: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 20 mg/L. | 46 |
| Figure 19: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 30 mg/L. | 47 |
| Figure 20: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 40 mg/L. | 47 |
| Figure 21: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 50mg/L. | 48 |
| Figure 22: Concentrations résiduelles phosphate en fonction de la concentration du coagulant et de la concentration initiale en orthophosphates (pH=7). | 49 |
| Figure 23: Quantité de phosphate éliminée en fonction de sa concentration initiale dans la solution (pH=7, [Coagulant]=20mg/L)..... | 50 |
| Figure 24 : Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de l'intensité de courant (pH=7, [NaCl]= 1g/L, [PO ₄ ³⁻]=25 mg/L)..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figure 25: Concentration résiduelle en phosphate en fonction de l'intensité de courant (t=10min, pH=7, [NaCl]= 1g/L, [PO ₄ ³⁻]=25 mg/L)..... | 52 |
| Figure 26: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et du pH (IC=0.10A, [NaCl]= 1g/L, [PO ₄ ³⁻]=25 mg/L)..... | 53 |
| Figure 27: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du pH (t=5min, IC=0.10A, [NaCl]= 1g/L, [PO ₄ ³⁻]=25 mg/L)..... | 54 |
| Figure 28: Concentration résiduelle en phosphate en fonction de la concentration de NaCl (t= 10 min, IC=0.10A, pH=7, [PO ₄ ³⁻]=25 mg/L)..... | 55 |
| Figure 29: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de la concentration initiale de phosphate (IC=0.10A, pH=7, [NaCl] =1g/L)..... | 56 |
| Figure 30: Evolution des concentrations résiduelles en phosphates en fonction de la concentration initiale de phosphate (IC=0.10A, pH=7, [NaCl] =1g/L)..... | 57 |
| Figure 31: Graphe d'adéquation du modèle (CC)..... | 59 |
| Figure 32: Diagramme de Pareto (CC)..... | 61 |
| Figure 33: Contours et surfaces des taux d'élimination des phosphates par coagulation chimique..... | 62 |
| Figure 34: Graphe d'adéquation (ECB)..... | 65 |
| Figure 35: Diagramme de Pareto (ECB)..... | 69 |
| Figure 36: Contours et surfaces des taux d'élimination des phosphates par électrocoagulation..... | 70 |
| Figure 37: Evaluation du taux d'élimination des phosphates en fonction de la dose du coagulant..... | 72 |
| Figure 38: Evaluation du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps..... | 73 |
| Figure 39: Evolution des taux d'élimination des paramètres de pollution. | 74 |

Liste des tableaux :

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Conditions expérimentales du procédé de coagulation floculation décantation choisies par différents auteurs..... | 10 |
| Tableau 2: Avantages du procédé d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique (Picard, 2000 ; Mollah et al., 2004)..... | 20 |
| Tableau 3: Tableau ANOVA (analyse de régression). | 31 |
| Tableau 4: Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par CC. | 38 |
| Tableau 5: Plan d'expériences CCD choisi pour le traitement par CC. | 39 |
| Tableau 6: Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par ECB. | 39 |
| Tableau 7: Plan d'expériences CCD choisi pour le traitement par ECB. | 40 |
| Tableau 8: Caractéristiques physico-chimique de l'eau de robinet. | 44 |
| Tableau 9: Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par coagulation chimique obtenus par un plan central composite. | 58 |
| Tableau 10: tableau d'analyse de régression (CC)..... | 60 |
| Tableau 11: Analyse statistique des coefficients (CC). | 60 |
| Tableau 12: Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par (ECB) obtenus par un plan central composite..... | 64 |
| Tableau 13: Tableau d'analyse de régression (ECB). | 65 |
| Tableau 14: Analyse statistique des coefficients (ECB). | 66 |
| Tableau 15: Tableau d'analyse de régression après exclusion des paramètres non influents (ECB). | 67 |
| Tableau 16: Analyse statistique des coefficients après exclusion des paramètres non influents (ECB). | 68 |
| Tableau 17: Caractéristique de l'effluent. | 71 |

Introduction

Introduction

L'eau, indispensable au développement des sociétés, est une ressource limitée en quantité et de qualité vulnérable, ce qui en fait le bien le plus précieux. De plus en plus soumise aux interventions de l'homme, c'est une ressource naturelle qu'il est indispensable de gérer et de protéger, pour préserver la vie. À l'heure où la demande industrielle est grandissante, suite à l'accroissement rapide de la population mondiale, il y a une prise de conscience générale des effets nocifs et toxiques qu'induisent certains effluents industriels sur l'environnement.

Les rejets en eaux usées domestiques, les effluents industriels et le ruissellement agricole des quantités énormes d'eaux usées chargées de polluants pouvant entraîner de graves conséquences sur les écosystèmes aquatiques.

L'eutrophisation est une des formes de pollution que rencontrent les écosystèmes aquatiques, cette pollution de l'eau est principalement due au phosphore (contenu dans les phosphates, présents dans les lessives notamment) et à l'azote (contenu dans l'ammonium et les nitrates présents dans les engrais).

Les algues qui se développent grâce à ces substances nutritives absorbent de grandes quantités d'oxygène lorsqu'elles meurent et se décomposent. Leur prolifération provoque l'appauvrissement, puis la mort de l'écosystème aquatique.

Dans la plupart des cas, le facteur limitant dans le processus d'eutrophisation est le phosphore et non l'azote (**Fernandez et al., 2007**). Les formes habituelles du phosphore dans les solutions comprennent : les poly-phosphates, les phosphates organiques et les orthophosphates. Afin de limiter le phénomène d'eutrophisation, les eaux usées doivent être traitées avant d'être rejetées dans l'environnement afin de réduire leur teneur en phosphore.

L'élimination des phosphates a fait l'objet de nombreuses études et les procédés de traitement utilisés peuvent être classés en plusieurs catégories : les procédés d'adsorption, les procédés de précipitation, les procédés membranaires et les procédés biologiques.

Ces derniers se heurtent à des contraintes technico-économiques majeures rendant leur application sur site difficile et contraignante et surtout inefficace en tant que processus unique. Le procédé de coagulation floculation utilisant des sels de fer ou d'aluminium est aujourd'hui reconnu et établi pour l'élimination des substances colloïdales des eaux. Ses performances, son coût, sa facilité de mise en œuvre et son caractère applicable sur site en font un procédé très apprécié à des fins industrielles. Les principales contraintes d'utilisation sont liées à l'utilisation de produits chimiques et à la quantité importante de boues générées.

Ces contraintes favorisent alors la recherche de procédés alternatifs dont l'électrocoagulation offrant plus d'avantage. Ce procédé est aujourd'hui majoritairement

Introduction

utilisé pour le traitement d'effluents industriels (Can *et al.*, 2006 ; Drogui *et al.*, 2007), l'élimination des phosphates en a fait l'objet de plusieurs études (Katz *et al.*, 2008 ; Ozcar *et al.*, 2003)

L'objet du travail de recherche présenté dans ce document permettra une évaluation des performances de ces deux procédés de traitement : la coagulation chimique et l'électrocoagulation, sur l'élimination des phosphates d'une eau synthétique, avec l'aluminium comme espèce coagulante et ce par la méthode d'optimisation systématique ainsi que par la méthode des plans d'expériences. Enfin des essais sur un rejet réel ont été effectués par coagulation chimique et électrocoagulation afin de comparer leurs performances.

Le présent travail s'articule principalement sur les points suivant :

- Un premier chapitre consacré à l'étude bibliographique dans laquelle nous présentons l'état de l'art des deux procédés étudiés ainsi que des notions sur les méthodes des plans d'expériences.
- Le deuxième chapitre englobe la description du matériel et des méthodes analytiques utilisées ainsi que le protocole expérimental suivi.
- Enfin le dernier chapitre présente les résultats de l'optimisation des deux procédés ainsi que l'étude des effets influents la déphosphatation de l'eau par chacun des deux procédés. Après optimisation et identification des paramètres influents, des essais sur un effluent réel ont été réalisés.

Ce manuscrit s'accompagne d'une brève conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus lors de l'élimination des phosphates par les procédés de coagulation floculation et de l'électrocoagulation.

CHAPITRE I :
Etude bibliographique

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.L'eutrophisation :

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère eutrophe (du grec eu « bien, vrai » et trophein « nourri ») c'est à dire riche en élément nutritif, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments : azote, carbone, et phosphore notamment.

L'eutrophisation accélérée des plans d'eau est à l'origine d'importants déséquilibres écologiques : accumulation de matière végétale en décomposition, réduction de l'oxygénation des eaux, disparition de certaines espèces de poissons, prolifération et extinction d'autres organismes (**Ryding, 1993**).

Un apport excédentaire et massif de nutriments tel le phosphore accélère le processus d'eutrophisation. On parle alors d'eutrophisation accélérée ou dystrophisation. Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0.1mg/L, la concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0.01mg/L (**Akay, 1998**).

II. Les phosphates :

II.1.Définition :

Le phosphore est l'un des éléments indispensable à la vie, on le trouve dans l'ATP, les membranes cellulaires, les dents et dans les os. Les plus importantes sources de phosphore sont la roche et l'eau. Le mouvement du phosphore de la terre à la mer et de la mer à la terre constitue le cercle du phosphore (**Sommariva et al., 1996**).

II.2.Forme :

Les formes habituelles du phosphore dans les solutions aqueuses comprennent les orthophosphates, les polyphosphates et le phosphate organique (**G.A. Sincero et al., 2003**).

Dans les eaux usées, le phosphore est généralement sous forme orthophosphaté avec de petites quantités de phosphate organique (**Hauser et al., 1996 ; Grubb et al., 2000**).

II.3. La spéciation des ions phosphate :

Les ions orthophosphates (plus communément appelés ions phosphates) sont une des bases conjuguées de l'acide phosphorique. En effet, en milieu aqueux, l'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide et peut libérer 3 protons pour former les bases suivantes :

H_2PO_4 (dihydrogénophosphate), HPO_4^{2-} (hydrogénophosphate) et PO_4^{3-} (orthophosphate) selon les réactions suivantes :

CHAPITRE I : Etude bibliographique



À partir de ces trois équations, on peut tracer le diagramme de distribution des ions phosphates en fonction du pH. Ce diagramme permet de déterminer la spéciation du phosphore dissous à un pH donné. Par exemple, pour des pH voisins de la neutralité, les espèces prédominantes sont les espèces H_2PO_4^- (Figure 1).

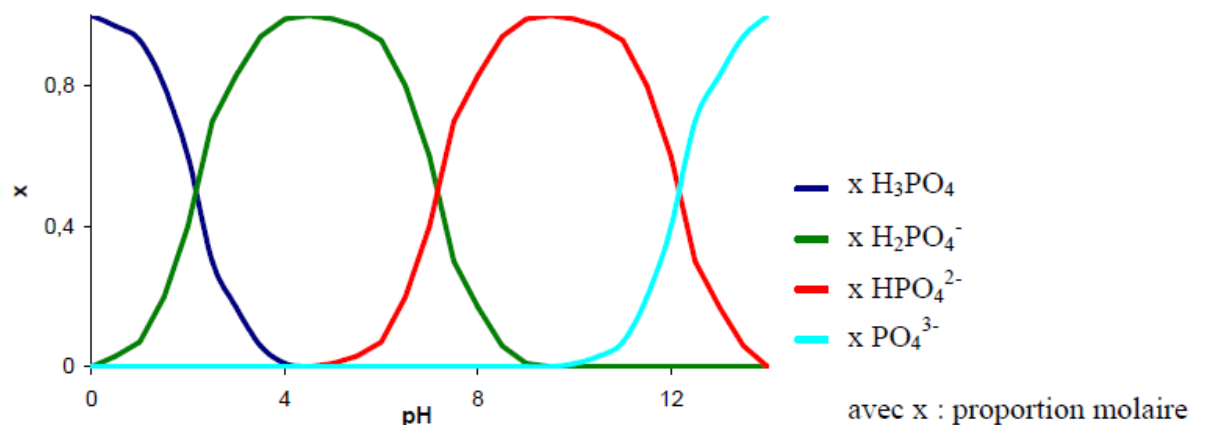


Figure 1 : Diagramme de distribution des ions phosphates en fonction du pH.

II.4. Source et impact du phosphate sur l'environnement :

L'excès de l'application d'engrais, l'exploitation intensive des terres agricoles et la contribution majeure des industries contribuent à l'accumulation du phosphore dans le sol et les plans d'eau (**De-Bashan et al., 2004 ; Subramanyan et al., 2009**).

L'excès de phosphate rejeté dans les eaux de surface accélère l'eutrophisation (**Irdemez et al., 2006 ; Lacasa et al., 2011**), cela peut à son tour perturber l'équilibre des organismes présents dans l'eau et affecter sa qualité, principalement par le biais de l'épuisement de la teneur en oxygène que la désintégration des algues. Une teneur réduite en oxygène peut avoir des effets nocifs sur les poissons et autres espèces aquatiques, causant la réduction de la biodiversité.

Les concentrations de phosphate les plus souvent rencontrées dans les eaux vannes (usées domestiques) et industrielles sont entre 3 et 15 mg/L (**Sincero ; 2003**).

Afin de remédier à ce problème, et d'être conforme aux normes de qualité d'effluents qui sont dans la plage 0.5 à 1mg/L (**Ozacar, 2003**), il est souhaitable que les installations de

CHAPITRE I : Etude bibliographique

traitement des eaux éliminent le phosphate des eaux usées avant d'être rejeté dans l'environnement (**Hosni et al., 2007**).

II.5. Les méthodes de déphosphatation :

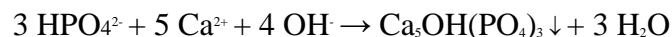
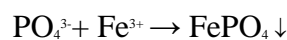
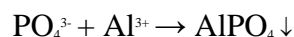
Les techniques d'élimination du phosphate sont classées en deux catégories :

II.5.1. Traitement biologique :

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation du phosphore dans la biomasse. Si des teneurs de 2 à 3% en phosphore dans les boues sont obtenues sous des conditions normales et correspondent aux besoins des bactéries, le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (**Durrant, 1999**). En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phase aérobie, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi par succession de phases anaérobie-aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 10% de leur poids sec peut être obtenue. Une amélioration du traitement biologique permet d'éliminer jusqu'à 97% du phosphore total, mais ce processus peut être très variable en raison des difficultés opérationnelles (**Clark et al., 1997**).

II.5.2. Traitement chimique :

Le procédé par traitement chimique consiste en une précipitation des ions phosphates par des sels de fer ou d'aluminium, ou encore par de la chaux ; on obtient alors des précipités insolubles de phosphates métalliques, comme le montrent les réactions chimiques suivantes :



Ces réactions permettent de déterminer les quantités de réactifs nécessaires dans le cadre de la précipitation chimique, mais il faut aussi tenir compte de réactions secondaires parasites, car les produits utilisés réagissent avec d'autres composés chimiques et matières colloïdales présents dans l'eau. Ainsi, au lieu de considérer des rapports molaires Al/P ou Fe/P égaux à 1, comme décrit dans les équations ci-dessus, il est préférable de considérer au départ un rapport de 1.5 (**Georgantas et al., 2007**), le dosage optimal est ensuite affiné, en fonction des conditions d'exploitation de la station, afin d'atteindre le rendement d'élimination visé.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Les techniques d'élimination par produits chimiques, en utilisant des sels métalliques tels que le calcium, l'aluminium et le fer, sont des processus fiables et bien établis (**Gurlu et al., 1998 ; Omoike et al., 1999**).

III. Coagulation chimique:

La coagulation chimique est en général un processus qui se déroule en deux étapes visant à éliminer des particules stables en formant des agrégats plus gros qui peuvent être séparés de la phase aqueuse par décantation ou filtration (**Desjardins, 1997**).

La coagulation chimique à l'aide de sels de fer ou d'aluminium est un procédé largement utilisé pour l'élimination des particules colloïdales et de la matière organique dissoute (**Duan & Gregory, 2003**).

III.1. Théorie de la double couche:

Les colloïdes majoritairement possèdent une charge de surface (caractérisée par le potentiel Zêta) négative, ce qui engendre des répulsions électrostatiques favorisant un système colloïdal stable qui est à l'origine de la turbidité des eaux du milieu naturel (**Holt et al., 2002 ; Duan & Gregory, 2003**). Le colloïde s'entoure d'une double couche (Figure 2.)

- une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule, au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution.

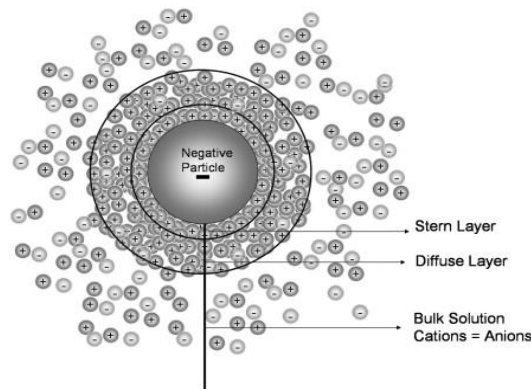


Figure 2: Double couche d'une particule (Yu, 2008)

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel Zêta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel Zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

III.2. Mécanismes de déstabilisation des colloïdes par la coagulation :

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de forces de direction opposée :

- Forces d'attraction gravitationnelle de Van der Waals F_A , liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu.
- Force de répulsion électrostatique F_R , liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel Zêta (P_z)

Le potentiel de répulsion est défini par E_B , et le potentiel d'attraction est défini par E_A . La résultante E des deux potentiels traduit l'interaction énergétique nette entre les deux particules (**Amirtharajah et O'Melia, 1990**) telle que décrite dans la figure 3.

Si, le potentiel de répulsion est plus élevé que le potentiel d'attraction, la particule est dite électro-statiquement stabilisée, et doit subir un traitement pour être déstabilisée. La déstabilisation dans ce cas, se ferait en diminuant les forces de répulsion électrostatique.

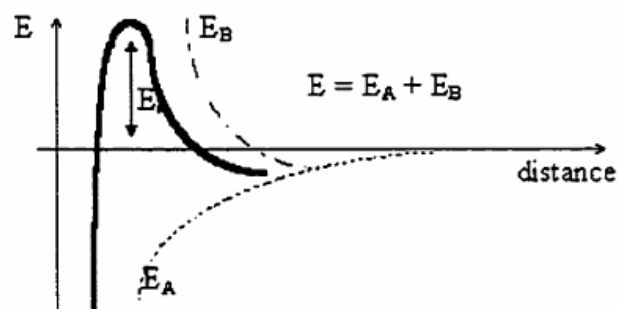


Figure 3: Stabilité d'une suspension colloïdale (Zongo, 2009)

III.3. Les étapes de l'agrégation :

Le rôle du coagulant est donc de déstabiliser la suspension colloïdale en pénétrant la double couche pour s'adsorber spécifiquement dans la couche de Stern. Le coagulant cationique, en s'adsorbant spécifiquement augmente le potentiel Zêta des particules (initialement négatif) pour le faire tendre vers la valeur zéro et augmente en parallèle la force ionique du milieu, favorisant la compression de la double couche. Par conséquent, la barrière énergétique de répulsion est abaissée et les chances de rencontre entre les particules colloïdales augmentent permettant l'agrégation des colloïdes (Figure 4), c'est-à-dire leur coagulation.

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ ou le chlorure de fer $FeCl_3$ sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation (Tchobanoglous *et al.*, 1991).

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse, la coagulation et la floculation (figure 4).

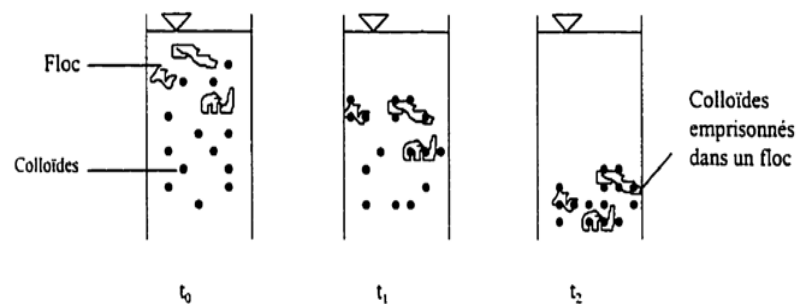


Figure 4: Emprisonnement des particules dans les flocons pendant la décantation (Zongo, 2009).

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en micro flocons, on parle de floculation. On effet les micros flocons s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent.

L'agrégation successive des particules est régie par des phénomènes de transport de la floculation :

Il ya la floculation péri-cinétique liée à l'agitation browniennes, ou toutes les particules ont la même cinétique et donc les plus petites ont les vitesses les plus élevés, d'où une plus grande probabilité de rencontre.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

La floculation ortho-cinétique est, quand à elle, liée à l'énergie mécanique dissipée dans la zone de floculation. Elle permet d'obtenir un floc volumineux facilement séparable.

La coagulation se produit de façon rapide (quelques secondes) alors que la floculation requiert plus de temps (10-20 min pour les sels, et moins de 5 min pour les polymères (Desjardins, 1997)

Tableau 1 : Conditions expérimentales du procédé de coagulation floculation décantation choisies par différents auteurs.

| Coagulation | Floculation | Décantation | Références |
|---------------|---------------|-------------|--------------------|
| 200rpm (1min) | 45rpm (30min) | 15min | (M. Özacar, 2003) |
| 300rpm (2min) | 100rpm(20min) | 30min | (Y. Zhao, 2011) |
| 120rpm (2min) | 30rpm (20min) | 30min | (W.P. Cheng, 2004) |

IV. La coagulation chimique appliquée à la déphosphatation :

Les principaux paramètres influençant l'élimination du phosphate par coagulation floculation sont : le type de coagulant, sa concentration et le pH du milieu. Cependant, la spéciation du phosphate et sa concentration peuvent aussi intervenir dans l'efficacité du traitement.

IV.1. Le type de coagulant :

Le sulfate d'aluminium et le fer sont les coagulants les plus utilisés dans l'élimination des phosphates (Katz *et al.*, 2008). Les sels de fer sont relativement peu coûteux, mais sont moins efficaces que les sels d'aluminium (Clark *et al.*, 1997). Bien que l'aluminium est relativement cher, il est très efficace (Fytianos *et al.*, 1996 ; Boisvert *et al.*, 1997 ; Özacar., 1997) ; il est le coagulant le plus efficace pour n'importe quelle concentration initiale de phosphate (Özacar *et al.*, 2003). Le meilleur effet de floculation on utilisant les sels d'aluminium est généralement obtenu dans la gamme de pH de 6.0 à 8.0. Il est sous sa forme hydroxyde à pH=7.4, correspondant au point de solubilité minimale (Jiang *et al.*, 1998; Maurer *et al.*; 1999 ; De Haas *et al.* ; 2000; Henze *et al.* ; 2002)

La figure 5 montre les mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation.

IV.2. Le pH de coagulation :

Il influence fortement l'élimination du phosphate, une élimination maximale est obtenue entre pH 5 et 7 (Georgantas *et al.*, 2007).

IV.3. La concentration initiale en phosphate :

À des concentrations initiales faibles de phosphate, il est éliminé par adsorption sur les particules colloïdales $\text{Al}(\text{OH})_3$ formées lors du processus de coagulation, à des concentrations initiales élevées, le phosphate précipite sous forme de AlPO_4 (Özacar *et al.*, 2003).

Cas de l'aluminium :

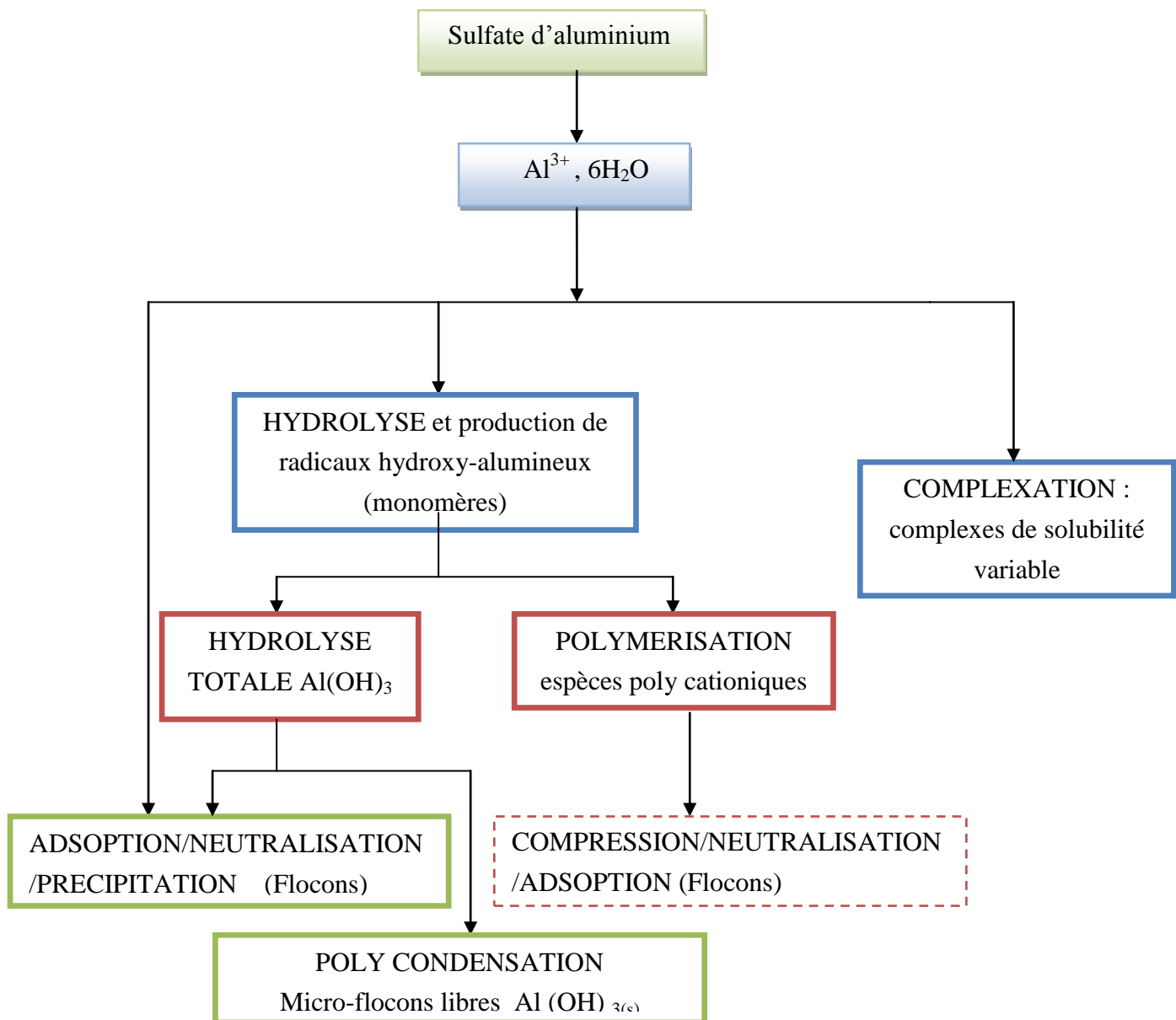


Figure 5: Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation (Zongo, 2009)

V. L'électrocoagulation:

V.1. Historique du procédé:

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (**Picard, 2000**) qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium.

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

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. *Bollina (1947)* se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques.

Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes : *Holden (1956)* s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que *Sadek (1970)* propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. **Back et al., (1947)** emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires.

En 1975, *Strokach* en URSS, évoque divers « électrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, *Vik* réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques (**Picard, 2000**).

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. (T. Picard, 2000).

V.2. Principe de l'électrocoagulation :

L'électrocoagulation est une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques *in situ* par électro-dissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant. Il s'en suit une concentration des espèces colloïdales dans la région proche de l'anode. Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors « interagir » avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent la neutralisation de leur charge et leur coagulation (Matteson *et al.*, 1995 ; Parga *et al.*, 2005 ; Ofir *et al.*, 2007).

L'application du procédé est rendue possible par l'utilisation d'anodes dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. De plus, la floculation est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique. La figure 6 présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

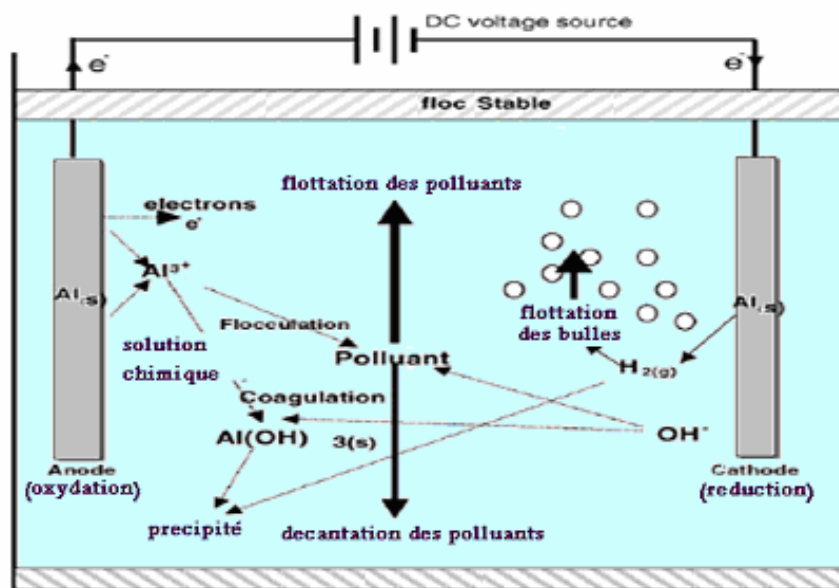


Figure 6: Schéma du principe de l'électrocoagulation (Holt, 2002)

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser par décantation (**Hu et al., 2006 ; Yldiz et al., 2007**) ou par flottation (**Hector et al., 2007 ; Essadki et al., 2007**).

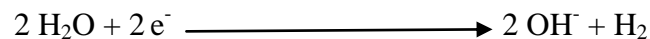
Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium (**Koby et al., 2003**).

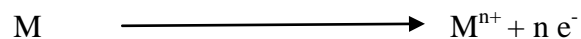
V.3. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation :

Au cours du processus de l'EC, les principales réactions électrochimiques aux électrodes sont (**Adhoum et al., 2004 ; Koby et al., 2003**).

- A la cathode, la réaction principale est la réduction de l'eau :



- A l'anode, oxydation du métal (M) en son cation (M^{n+}) selon la réaction suivante :



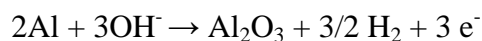
✓ Cas de l'aluminium :

La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit l'espèce monomérique cationique telle qu' Al^{3+} :

- Anode :
 - L'oxydation du métal

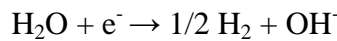


- La formation de l'hydrogène :



CHAPITRE I : Etude bibliographique

- A la cathode :
- La réduction de l'eau :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques (Yilmaz *et al.*, 2005 ; Murugunathan *et al.*, 2004)

- 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 telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3

Aux faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+} . Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 6 et 7. Au-delà, elle augmente grâce à la formation des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Les cations Al^{3+} réagissent avec les molécules d'eau et différents anions Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , des silices, des matières organiques. Les constantes d'équilibre K des réactions avec l'eau, permettent de tracer le diagramme de répartition des espèces monomères, amorphes et solides de l'aluminium en fonction du pH (Figure 7).

Plusieurs autres formes d'aluminium sont susceptibles d'exister par polymérisation et hydrolyse.

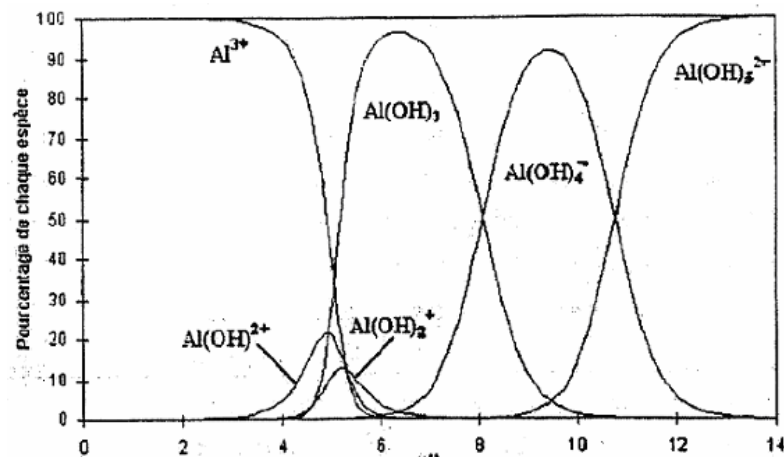


Figure 7 : Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH

CHAPITRE I : Etude bibliographique

D'après la Figure 7, on peut remarquer que:

- A $\text{pH} < 3$, l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($\text{pH} > 6$).
- La forme ionique $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un $\text{pH} = 5$.
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) avec un maximum de 95 % vers $\text{pH} = 6,5$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les OH^- en solution, permet la formation de composés solubles tel que les cations $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$.
- L'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ commence à se former vers un $\text{pH} = 6$ et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$.
- En milieu alcalin ($\text{pH} > 11$), on trouve deux complexes anioniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $\text{pH} > 12$.

L'aluminium réagit également avec d'autres types d'anions pour former des complexes inorganiques tel que:

- Les ions fluors F^- qui forment avec l'aluminium Al^{3+} les complexes AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- et AlF_5^{2-} .
- Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'aluminium Al^{3+} en milieu neutre ou acide pour former $\text{Al}(\text{PO}_4)$, $\text{AlH}(\text{PO}_4)^+$ et $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)^{2+}$.
- Les ions sulfates SO_4^{2-} se combinent avec l'aluminium Al^{3+} et forment les espèces $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ et $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$.

V.4. Les différents types d'électrodes et de connexion électrique :

Les procédés d'EC, largement utilisés dans le domaine des traitements des eaux, ont montré leur flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluants. Dans la majorité des procédés d'EC destinés à des applications industrielles ou à des installations de faible et moyenne échelles.

La simplicité de manipulation et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences sur l'électrocoagulation plus aisées.

Divers modes de connexions sont étudiés :

CHAPITRE I : Etude bibliographique

- Connexion mono polaire en série (**Bayramoglu et al., 2006**).
- Connexion mono polaire en parallèle (**Golder et al., 2006., 2007**).
- Connexion bipolaire en série (**Mameri et al., 1998**).

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

Les différentes possibilités de connexion sont illustrées dans la figure 8.

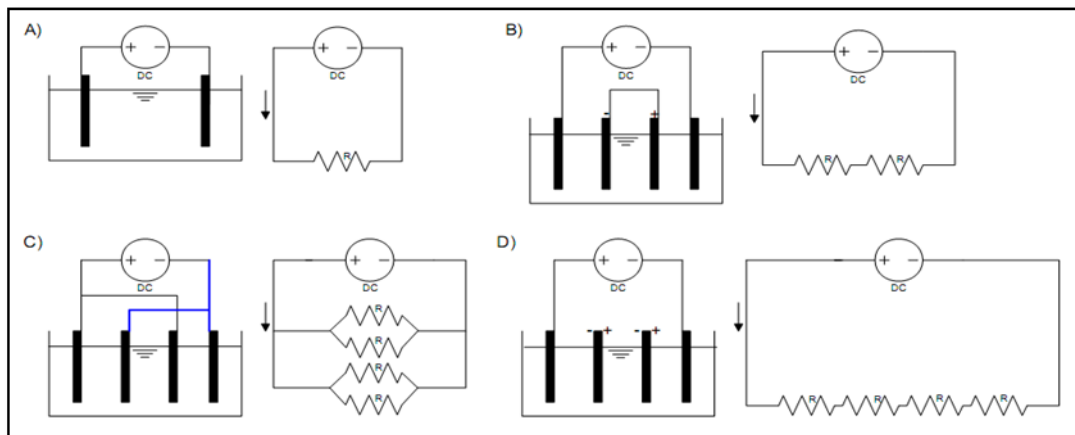


Figure 8 : Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire.

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que, pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent. En mode en série, l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes). Pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées.

Selon **Prétorius et al (1991)** et **Rajeswhar et Ibanez (1997)**, il est économiquement plus rentable de transformer un courant alternatif en courant continu de faible intensité et forte tension, que de le transformer en courant continu de forte intensité et de faible tension. Pour ces raisons, **Golder et al ; (2006)** et **Ayhan et al ; (2007)**, estiment que l'utilisation du mode en série est plus judicieux et conseillent, en outre, le fonctionnement bipolaire car celui-ci ne nécessite le branchement que de deux connexions (quel que soit le nombre d'électrodes), il en résulte donc une moindre consommation électrique.

V.5. Principales lois de l'électrolyse :

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (**Prétorius et al., 1991 ; Rubach & Saur, 1997 ; Parga et al., 2005 ;**) expriment la seconde loi de Faraday relative à une électrode comme :

$$M_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \times t}{F} \quad (1)$$

$m_{\text{théorique}}$: masse théoriquement dissoute (g)

M : masse molaire de l'ion considéré (g/mol)

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

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes (A)

t : durée d'électrolyse (s)

F : constante de Faraday = 96485,3 C/mol

Selon **Groterud & Smoczynski (1986)** et **Prétorius et al. (1991)**, le rendement Faradique est de 100 % pour des électrodes en fer. En revanche, **Lewandowski (1977)** et **Cañizares et al. (2005)** avancent qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement pour des électrodes en aluminium est supérieur à 100 %. La masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday, **Chen et al., 2000** et **Picard (2000)** confirme ce rendement d'environ 120 %.

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion (**Mameri et al., 1998 ; Koby et al., 2003 ; Parga et al., 2005 ; Ghosh et al., 2008**) étudient l'influence du mode de connexion des électrodes sur l'élimination du fluorure. Ils optent pour un mode de connexion bipolaire série permettant d'améliorer l'élimination pour une durée de traitement plus faible.

Dans ces conditions, la masse de métal dissous à l'anode est donnée par la relation (avec p, nombre d'électrodes) :

$$M_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \times t}{F} \times (p - 1) \quad (2)$$

VII. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du phosphate :

VII.1. L'espèce coagulante générée :

Irdemez et al (2006) utilisent des électrodes d'aluminium et de fer, l'abatement en phosphate est de 100% pour les électrodes d'aluminium à n'importe quelle concentration initiale en phosphate, alors que pour les électrodes de fer, l'efficacité diminue en augmentant la concentration initiale en phosphate.

VII.2. La concentration initiale en phosphate :

Ce paramètre est affecté par la durée d'électrolyse, **Bektas et al (2004)** montrent que la concentration initiale de la solution en phosphate influe sur le temps de la réaction.

VII.3. La densité de courant :

C'est le rapport de l'intensité du courant sur la surface des électrodes et c'est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement (**Holt et al., 2005**).

Irdemez et al (2006) ont constaté que les taux d'élimination des phosphates augmentent en augmentant la densité de courant (DC) ce qui induit une augmentation de la consommation d'énergie du système.

Bektas et al (2006) démontrent que la DC dépend de la concentration initiale en phosphate, pour une élimination maximale la DC doit être proportionnelle à la concentration initiale en phosphate.

VII.4. Le pH :

Selon **Irdemez et al (2006)** le pH initial des eaux usées est un paramètre essentiel dans la déphosphatation par électrocoagulation.

VII.5. La distance entre les électrodes :

L'étude de **Mameri et al. (1998)** sur l'élimination du fluorure par électrocoagulation met en évidence une diminution de l'efficacité du procédé avec l'augmentation de la distance entre les électrodes. Une faible distance inter polaire favorise les mécanismes d'élimination.

VIII. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation :

De nombreux auteurs (**Lakshmanan et al., 2010 ; Merzouk et al., 2011; Harif et al., 2012**) ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par

CHAPITRE I : Etude bibliographique

l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique $FeCl_3$.

Picard (2000) a listé l'ensemble des éléments de comparaison le plus souvent cités dans la littérature (Tableau 2).

Tableau 2: Avantages du procédé d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique (Picard, 2000 ; Mollah et al., 2004).

| Avantages de la technique d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique |
|---|
| • Pas d'addition de salinité ou de pollution secondaire car pas d'ajouts de produits chimiques |
| • Action des ions formés plus rapide que l'action du coagulant classique |
| • Décantation plus rapide des floes formés avec le fer et flottation facile avec l'aluminium |
| • Elimination des colloïdes les plus difficilement éliminés par la coagulation floculation classique |
| • Volume de boues obtenu plus faible, les floes formés sont plus petits et plus compacts d'où une meilleure siccité |
| • Décoloration des effluents de teinturerie |
| • Equipement simple, grande souplesse d'utilisation, automatisation aisée, faible maintenance |
| • Temps de séjour plus faible d'où une compacité des installations |
| • Amélioration de la biodégradabilité des effluents |
| • Destruction de la flore bactérienne par le champ électromagnétique d'où un effet bactéricide |

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité (**Yousuf et al., 2001 ; Kim et al., 2002 ; Mollah et al., 2004**). Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium (**Hu et al., 2003**).

Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogencarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité (**Persin et Rumeau, 1989 ; Mollah et al., 2004**). Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions

CHAPITRE I : Etude bibliographique

acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

IX. Théorie sur les plans d'expériences à surface de réponse :

Les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses sont apparus dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle en 1951 (**Box et Wilson, 1951**). Ils sont développés dans différents domaines scientifiques. L'objectif de cette méthodologie est, plus que de hiérarchiser les effets des différents facteurs, de décrire le plus précisément possible le comportement de la réponse en fonction des variations des facteurs. Le but de ce type d'étude est donc de parvenir à une modélisation du phénomène étudié basée sur l'expérimentation (**Khuri et Conlon, 1981**).

Ces plans permettent de déterminer à quelles valeurs les facteurs d'entrée d'un dispositif doivent être ajustés pour obtenir une ou plusieurs réponses souhaitées ; ils s'appuient sur l'usage de modèles de nature polynomiale. Le nombre d'essais d'un plan d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses croît rapidement en fonction du nombre de facteurs. Pour qu'un plan d'expériences constitue une stratégie efficace et économique, il convient donc de limiter le nombre de facteurs mis en œuvre.

C'est pourquoi, les plans pour l'étude des surfaces de réponses succèdent généralement à une première étape de criblage des facteurs, sauf si les paramètres influents du dispositif à optimiser sont connus. De nombreuses références existent sur le sujet (**Osborne, 1997 ; Louvet et Delplanque, 2005**). La construction d'un plan pour l'étude de surfaces de réponses nécessite la connaissance des facteurs d'entrée qui sont influents sur les réponses qu'on souhaite optimiser.

IX.1. Définition des facteurs et des niveaux :

Les paramètres de réglage d'un processus sur lesquels on décide d'agir pour rechercher un optimum sont appelés, d'un point de vue méthodologique, des facteurs. Les facteurs dans un plan à surfaces de réponses doivent être quantitatifs et continus. Les niveaux de ces facteurs sont fixés par la méthode de construction du plan, au sein d'un intervalle de variation dont les limites sont précisées par l'utilisateur. Les facteurs d'entrée d'un processus traduisent le plus souvent des grandeurs différentes et/ou s'expriment dans des unités différentes. Il convient donc de standardiser les variations de ces variables pour les rendre comparables et sans unité. Il s'agit d'une relation de codage (centrage et réduction) des facteurs, donnée par la formule suivante :

$$X_i = \frac{U_i - \frac{U_{max} + U_{min}}{2}}{\frac{U_{max} - U_{min}}{2}} \quad (3)$$

Dans la relation (3), U_i est un facteur quantitatif continu et X_i est sa valeur codée (centrée et réduite), U_{min} et U_{max} représentent les limites du facteur qui sont précisées par l'utilisateur.

Les bornes de variations des facteurs U_{min} et U_{max} doivent être définies en tenant compte, si nécessaire, de l'existence de contraintes (contraintes de simulation ou de fabrication).

Les valeurs des facteurs X_i (sans unité) appartiennent en général à l'intervalle borné $[-1, +1]$. Les valeurs codées des facteurs X_i sont utilisées pour construire la matrice d'expériences qui permet, après recodage à l'aide de la relation (3), d'obtenir un plan d'expérimentations à réaliser.

$$U_i = X_i \left(\frac{U_{max} - U_{min}}{2} \right) + \left(\frac{U_{max} + U_{min}}{2} \right) \quad (4)$$

IX.2. Définition d'une réponse :

Une réponse Y correspond à un paramètre de sortie du système étudié. Elle doit être représentative et le moins dispersée possible pour des variables d'entrées constantes. La réponse Y peut être exprimée sous la forme $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ où f est la relation fonctionnelle qui lie la réponse aux n facteurs $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$. Dans le cadre des processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objectif.

IX.3. Définition du domaine expérimental :

Un domaine expérimental continu est délimité par des facteurs quantitatifs. La figure 9 illustre le domaine expérimental de deux facteurs U_1 et U_2 . En utilisant la relation de codage (3), les facteurs u_1 et u_2 sont transformés en facteurs codés X_1 et X_2 qui varient entre -1 et +1.

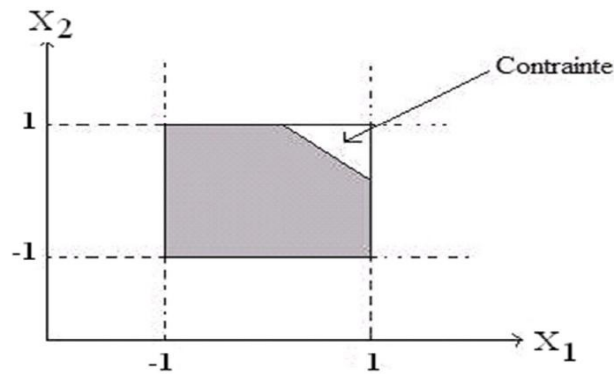


Figure 9: Domaine expérimental continu avec contraintes.

Lorsqu'il n'existe pas de contraintes relationnelles définies entre tout ou partie des k facteurs indépendants, le domaine expérimental est limité par un hyper-cube, chacun des facteurs variant dans l'intervalle $[-1, +1]$ d'après la relation de codage. On parle alors d'un domaine expérimental isotrope. La géométrie régulière d'un tel domaine facilitera la distribution uniforme des expériences en son sein.

Les valeurs considérées des facteurs sont centrées et réduites (relation (3)). Les dimensions caractérisant le domaine expérimental d'un plan d'expériences sont obligatoirement liées à la disposition des points d'expériences dans ce domaine, et également, de façon implicite, à la qualité du modèle dans ce même domaine. On définit ainsi deux géométries (Louvet et Delplanque, 2005)

- Le domaine expérimental cubique,
- Le domaine expérimental sphérique.

Dans le premier cas, tous les points du plan sont disposés sur la surface d'un hyper cube. Dans le cas de deux facteurs d'entrée, les points expérimentaux se situent au bord d'un carré (voir figure 10) sauf un seul point qui se situe au centre du domaine. La figure 10 montre le domaine expérimental cubique pour deux facteurs centrés et réduits X_1 et X_2 .

Un plan à surfaces de réponses dans un domaine cubique est utilisé en l'absence d'un point de fonctionnement particulier. La surface est alors limitée par un carré (l'optimum peut être trouvé sur des valeurs extrêmes des facteurs d'entrée), et dans ce cas, chaque facteur nécessite trois niveaux qui sont -1 , 0 , et 1 .

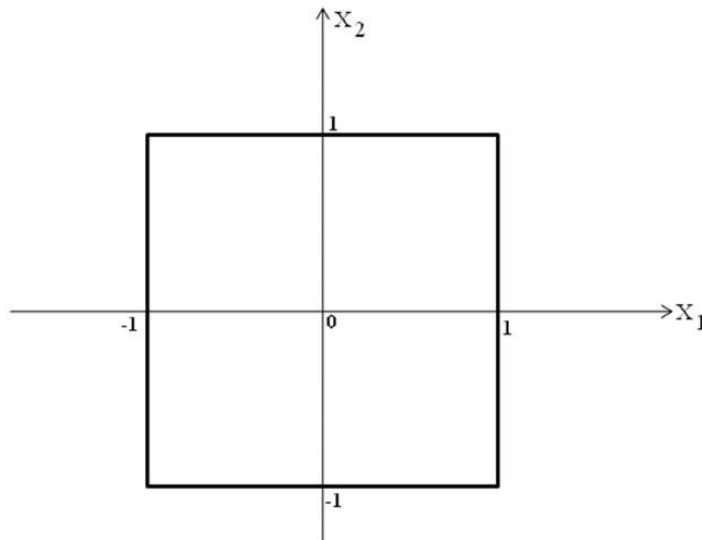


Figure 10: Domaine expérimental cubique.

Lorsque les points expérimentaux sont placés à une même distance d'un point donné (qui est en général le centre du domaine), le plan est dit d'influence sphérique. On introduit alors la grandeur R désignant le rayon d'un cercle dans le cas de deux facteurs d'entrée (figure 11).

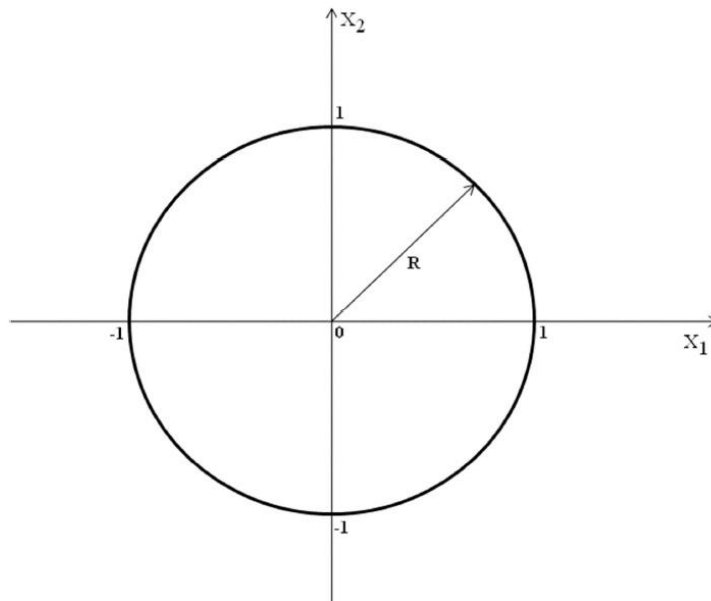


Figure 11: Domaine expérimental sphérique.

La géométrie sphérique est utilisée lorsqu'on dispose d'un point de fonctionnement qui est en général le centre du domaine. Dans ce cas, et compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est en général limité par un cercle de rayon unitaire, le nombre de niveaux des facteurs d'entrée dans ce domaine est différent d'un plan à un autre.

IX.4. Modèle empirique :

Le modèle sous-jacent à la construction de tout plan pour l'étude des surfaces de réponses est un modèle polynomial (modèle continu, à dérivées continues). Plus le degré de ce polynôme est élevé, plus on approche finement le phénomène observé, mais le nombre d'expériences devient plus important, ce qui nous a conduit à adopter un compromis dans le cadre de la recherche expérimentale : il s'agit d'un polynôme de degré 2 qui s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \times X_i + \sum_{i=1}^k b_i \times X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} \times X_i \times X_j \quad (5)$$

Dans cette expression, Y représente la réponse à modéliser, b_0 représente la constante du modèle qui sert à estimer la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées à zéro en variable codée (centre du domaine). De même b_i , b_{ij} sont les coefficients du polynôme à estimer. Le signe et l'amplitude des coefficients b_{ij} traduisent l'orientation des axes principaux de la surface de réponse par rapport aux axes du repère initial. Le nombre d'inconnues d'un modèle de second degré est donné par la formule suivante :

$$p = \frac{(k+2) \times (k+1)}{2} \quad (6)$$

Il sera nécessaire de réaliser un nombre d'expériences supérieur ou égal au nombre p d'inconnues pour les estimer. Il apparaît aussi qu'il va falloir limiter le nombre de facteurs étudiés, le nombre d'essais nécessaires augmentant de façon factorielle avec celui-ci.

L'écriture du modèle permet de définir le nombre d'inconnues à estimer à partir de l'analyse des résultats d'essais, suite aux résultats du plan d'expérimentation.

Il existe dans la littérature différents types de plans d'expériences qui font appel à la méthodologie des surfaces de réponses (**Myers et Montgomery, 1995**).

Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons ici que les plans les plus classiquement utilisés : les plans de Box-Behnken les plans de Doehlert et les plans composites centrés.

IX.4.1. Plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hypercube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hypersphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude (Goupy, 2006).

IX.4.2. Les plans de Doehlert :

Les points d'expériences des plans proposés par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnues, donc sept coefficients. Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. La seule précaution à prendre est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs (Goupy, 2006).

IX.4.3. Les plans composites centrés :

Les plans composites centrés (Gao *et al.*, 2002 ; Louvet et Delplanque, 2005) font appel à la méthodologie des surfaces de réponses, leur construction consiste à ajouter des points en étoile à partir d'un plan factoriel complet. Ils sont cependant assez "gourmands" en termes de nombre d'essais par rapport à d'autres types de plans mais ce nombre reste raisonnable lorsque le nombre de facteurs étudiés est faible (entre 2 et 4). Le nombre d'expériences dans un plan composite centré est donné par la relation suivante :

CHAPITRE I : Etude bibliographique

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (7)$$

où k est le nombre de facteurs d'entrée. Un plan composite centré se décompose en somme de trois quantités (Louvet et Delplanque, 2005) :

- un plan factoriel complet 2^k ;
- deux points en étoile par facteur qui sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine, nous verrons par la suite que $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$. Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse ;
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique. Dans le cas où les expériences sont des simulations numériques, le nombre de répétitions au centre du domaine expérimental est égal à 1 (pas d'erreur expérimentale).

Dans ce type de plan, chaque facteur prend 5 niveaux et le domaine expérimental est un domaine sphérique. Dans ce cas, et compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est donc inscrit dans un cercle de rayon α (voir figure 12). Les deux axes de la figure représentent la variation de deux facteurs codés. Ce plan est composé de trois familles de combinaisons entre les niveaux des facteurs :

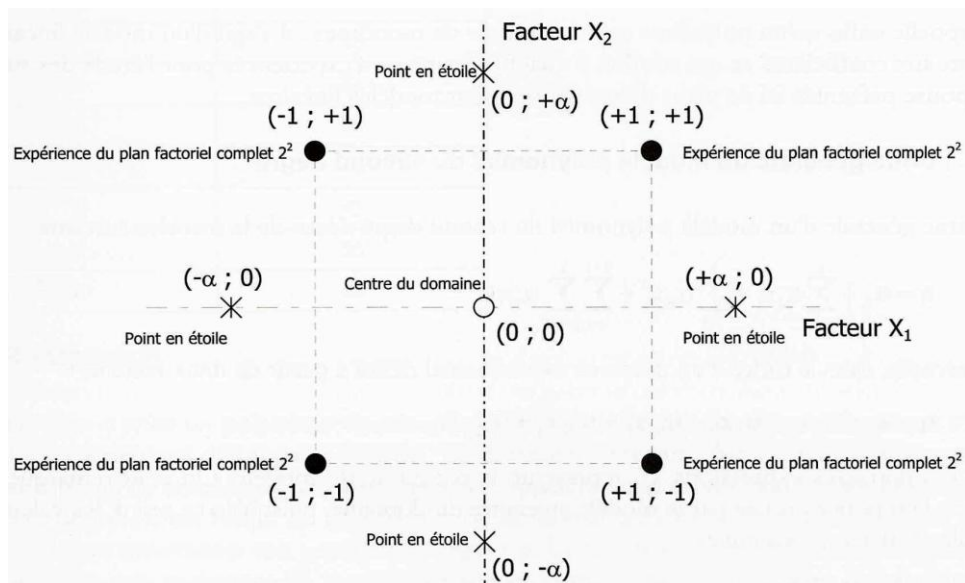


Figure 12 : points expérimentaux d'un plan CCC pour $k = 2$ facteurs.

- Les sommets du domaine, définis à partir des combinaisons des niveaux -1 et +1 des facteurs. Ces points représentent les traitements expérimentaux d'un plan factoriel complet. Lorsque le nombre de facteurs devient important ($k > 4$), pour que le nombre d'expériences n'augmente pas rapidement, il est possible de ne réaliser qu'une fraction régulière ou irrégulière de cet ensemble de sommets. Pour $k = 5$ à 7 facteurs, on réalise 2^{k-1} sommets ; pour $k = 8$ et 9 facteurs, on réalise 2^{k-2} sommets ;

CHAPITRE I : Etude bibliographique

- Les points en étoile qui se situent sur chacun des axes (deux points par axe). L'objectif ici est d'estimer les courbures de la surface de réponse. Ils sont situés à une distance α à déterminer;
- Le centre du domaine (0, 0) qui fait l'objet de répétitions dont le nombre est noté n_0 .

IX.5. Analyse des résultats :

IX.5.1. Analyse mathématique des résultats :

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs mesurées (ou simulées) et les valeurs prévues par le modèle pour chacun des traitements du plan d'expériences.

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle. Les réponses mesurées (expérimentales) sont placées en abscisse et les réponses estimées (calculées par le modèle) en ordonnée.

La figure 13 donne un exemple de graphe d'adéquation, le nuage de points représente les valeurs d'une réponse Y pour chaque ligne du plan d'expériences.

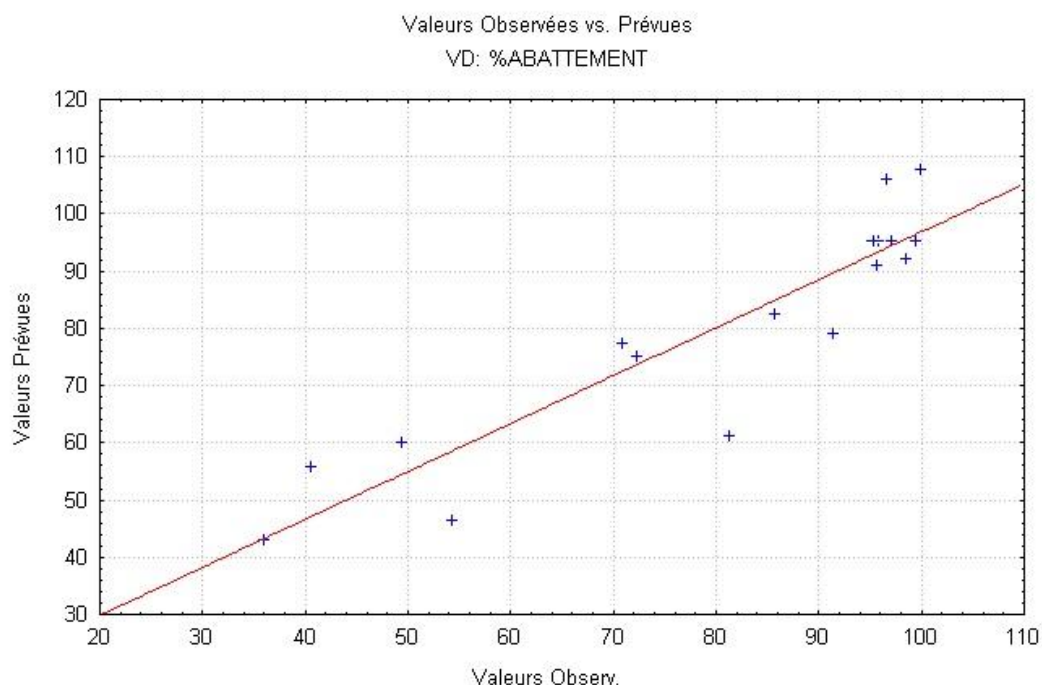


Figure 13 : Graphe d'adéquation.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation $y = x$, la qualité descriptive du modèle sera excellente (on considère que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées).

Cette représentation graphique permet de conclure à une bonne qualité descriptive du modèle. L'analyse statistique confirmera ce résultat.

IX.5.2. Analyse statistique des résultats :

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. L'estimation des coefficients du modèle polynomial du second degré s'appuie sur des résultats d'essais qui sont, pour chacun des traitements du plan d'expériences, des valeurs particulières d'une variable aléatoire. Une série de tests statistiques va maintenant être menée pour juger de la qualité du modèle (**Dodge et Rousson, 2004**) Cette étude peut être décomposée en trois étapes :

- L'analyse globale du modèle,
- L'analyse statistique des coefficients du modèle,
- L'analyse statistique des résidus.

IX.5.3. Analyse globale du modèle :

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (ANOVA : ANalysis Of VAriance). Pour cela, nous allons définir plusieurs grandeurs.

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les résultats d'essais (expériences) et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (8)$$

Cette quantité est indépendante du modèle utilisé. On décompose ensuite cette somme de carrés en une somme de deux termes SCM et SCE. Le premier terme traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne, soit encore :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (9)$$

CHAPITRE I : Etude bibliographique

On rappelle que l'application de la méthode des moindres carrés utilisée pour l'estimation des coefficients du modèle, induit la relation suivante:

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \quad (10)$$

Le second terme traduit la somme des carrés des résidus :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (11)$$

La somme des carrés totale (SCT) peut être donnée par la relation suivante, encore appelée équation d'analyse de variance ou équation d'analyse de régression :

$$SCT = SCM + SCE \quad (12)$$

Un test statistique visant à rejeter l'hypothèse (H_0) selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais va maintenant être réalisé. Lorsque cette hypothèse est vérifiée, il est possible de montrer que la statistique F_c suit une loi de Fisher avec respectivement $(p-1)$ et $(N-p)$ degrés de liberté.

$$F_c = \frac{SCM/(p-1)}{SCE/(N-p)} \quad (13)$$

Ainsi, l'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si :

$$F_c > F_{(\alpha, p-1, N-p)}$$

Dans cette équation, $F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ est le $(1-\alpha)$ quantile d'une loi de Fisher avec $(p-1)$ et $(N-p)$ degrés de liberté.

Le modèle permet de décrire la variation des résultats d'essais si la probabilité $\text{Prob}F_c$ est faible ($< 5\%$) (Probabilité de rejeter l'hypothèse nulle « le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais »).

Ces données conduisent à la construction du tableau ANOVA (tableau 3), récapitulant les différents résultats.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Pour qu'il existe le moins de résidus possible, il faut que le rapport F_c de deux variances (cinquième colonne dans le tableau de régression) soit le plus grand possible. On pourra alors dire que le modèle "apporte de l'information".

Tableau 3: Tableau ANOVA (analyse de régression).

| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | F_c | Probabilité |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| Régression | SCM | p-1 | SCM/(p-1) | $[SCM/(p-1)]/[SCE/(N-p)]$ | Prob F_c |
| Résidus | SCE | N-p | SCE/(N-p) | | |
| Total | SCT | N-1 | | | |

Le tableau d'analyse de régression permet d'établir le coefficient de détermination R^2 à partir de la relation suivante :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (14)$$

Ce coefficient traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Par définition, le coefficient de détermination appartient à l'intervalle [0,1].

En présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est généralement le cas dans l'analyse des résultats d'essais, il faut impérativement éviter d'utiliser le coefficient de détermination R^2 pour estimer la qualité descriptive du modèle. Il faut recourir à l'utilisation du coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} \quad (15)$$

Si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnues du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination $R^2_{ajusté}$ a été introduit.

Ce coefficient est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

Plus les valeurs de R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$ sont proches de 100%, plus la qualité descriptive du modèle est satisfaisante.

IX.5.4. Analyse statistique des coefficients du modèle :

Les différents coefficients du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement.

Un test statistique visant à rejeter l'hypothèse (H_0) selon laquelle le modèle ne permet pas de décrire la variation des essais est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. La probabilité associée à cette hypothèse notée Signif est obtenue à partir d'un test statistique de comparaison d'une moyenne à la valeur zéro. Pour ce faire, la statistique t_{exp} qui dépend de l'estimation de l'écart type de b_i est alors calculée :

$$t_{\text{exp}} = \frac{b_i}{S(b_i)} \quad (16)$$

De faibles valeurs de Signif (souvent inférieure à 5 %) indiquent la bonne significativité du coefficient du modèle. Il est alors possible de déterminer quels sont les coefficients à conserver.

IX.5.5. Analyse graphique des résultats :

Un des principaux avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. De nombreux graphiques sont disponibles pour interpréter l'équation du modèle empirique. Dans le cas des plans à surfaces de réponses, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes différentes : les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses.

- **Surfaces de réponses**

La surface de réponse matérialise la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions. La figure 14 représente la surface de réponse d'une réponse Y en fonction de deux variables X_1 et X_2 .

La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est intéressante.

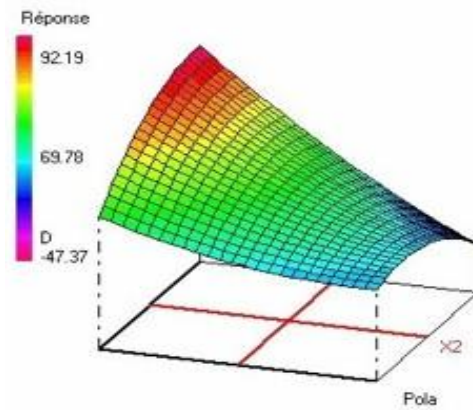


Figure 14: Surface de réponse.

- **Courbes iso-réponses**

Les courbes iso-réponses constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse.

CHAPITRE II :

Matériel et méthodes

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Nous avons traité par les procédés de coagulation chimique (CC) et électrocoagulation bipolaire (ECB), une eau synthétique dopée en orthophosphates par dissolution dans de l'eau de robinet du KH_2PO_4 séché au préalable pendant une heure à 105°C .

Après des essais sur une eau synthétique chargée d'orthophosphate, nous avons comparé l'efficacité de la coagulation chimique ainsi que l'électrocoagulation sur un effluent réel chargé d'orthophosphate issu d'une industrie laitière sis a Birkhadem (COLAITAL) .

I. Partie expérimentale :

La déphosphatation des eaux par électrocoagulation bipolaire (ECB) ou par coagulation chimique (CC) dépend de plusieurs paramètres, l'influence de ces derniers sur le taux d'élimination du phosphate a été étudiée par deux méthodes :

- Méthode systématique : elle consiste à fixer les niveaux de toutes les variables X_i sauf une (exemple X_1) à laquelle on donne plusieurs valeurs successivement. La mesure de la réponse donne une courbe $R = f(X_1)$. On recommence cette mesure pour chacun des facteurs.
- Méthodes des plans d'expériences : Un plan d'expériences est une suite d'essais organisée à l'avance de manière à déterminer en un minimum d'essais, et avec un maximum de précision l'influence de multiples paramètres ainsi que l'interaction entre eux sur une ou plusieurs réponses.

I.1. Méthode systématique :

I.1.1. Coagulation chimique :

Ce traitement nécessite l'ajout d'un réactif chimique, appelé coagulant. Le choix du coagulant et la dose de traitement à mettre en œuvre dépendent des caractéristiques initiales de l'eau. Le pH de coagulation est également un paramètre déterminant de l'efficacité du traitement car il conditionne la formation des précipités d'hydroxydes métalliques. L'optimisation de ce procédé de traitement pour l'élimination du phosphate nécessite donc une optimisation de la dose du coagulant et du pH de coagulation.

Conditions expérimentales :

L'étude du procédé de coagulation floculation est réalisée sous forme de manipulation « Jar Test » à l'aide d'un flocculateur *WiseStir* équipé de pales en acier inoxydable de dimension $7,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ avec une vitesse de rotation variant entre 0 et 300 rpm. Ce flocculateur permet de travailler simultanément avec 6 béchers (Figure 15)

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Les conditions de coagulation floculation choisies sont les suivantes:

- Une agitation rapide à 200 rpm pendant 1 minute.
- Une agitation lente à 45 rpm pendant 30 minutes.
- Une décantation sans agitation pendant 30 minutes pour séparer la phase floculée de la phase liquide.



Figure 15 : Schéma du dispositif expérimental de coagulation chimique.

L'étude est basée sur le suivi de l'abattement des phosphates à des conditions expérimentales précises pour des concentrations initiales en orthophosphate allant de 10 à 50 mg/L

Nous avons optimisé les paramètres suivants :

- Le pH du milieu : quatre pH ont été testés 5, 6,7 et 8. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude 0.1 N et de l'acide chlorhydrique à 0.1 N.
- La concentration du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$): 10, 20, 30, 40 et 50 mg /L. Des échantillons de surnageant ont été prélevés, filtrés puis analysés.

I.1.2. L'électrocoagulation :

Dispositif expérimental :

Pour notre étude, nous avons utilisé un réacteur en plexiglas (5cm×7.5cm×6 cm, 500ml). Quatre électrodes parallèles en aluminium sont placées verticalement, la distance inter-électrode est de 1.7 cm, elles sont connectées à un générateur de courant continu qui induit la dissolution du métal à l'anode et un dégagement régulier de gaz à la cathode.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Afin de procéder aux essais expérimentaux, un dispositif expérimental a été réalisé par montage des matériaux et des appareils suivants :

- Un générateur de courant électrique type « *MCP Lab electronics* »
- Des fils électriques (connections entre générateur et électrodes).
- Un bécher d'un volume de 500 ml avec une section de 10 cm.
- Quatre électrodes en aluminium d'une forme rectangulaire plongées dans la solution.
- Un agitateur magnétique.
- Un barreau magnétique.

La figure 16, présente un schéma descriptif de notre installation utilisée.

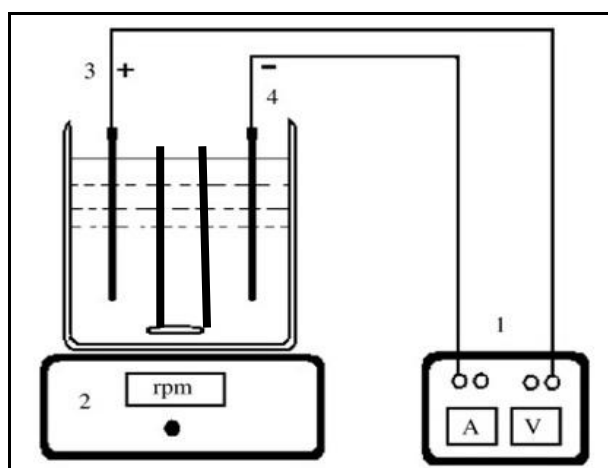


Figure 16: Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire. (ECB) à 4 électrodes (batch). (1) générateur de courant ; (2) agitateur avec barreau magnétique ; (3) anode ; (4) cathode.

L'étude est basée sur le suivi de l'abatement des phosphates à des conditions expérimentales précises. Nous avons optimisé les paramètres suivants :

- Le pH du milieu : quatre pH ont été testés 4, 5, 6,7 et 8. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude 0.1 N et de l'acide chlorhydrique à 0.1 N.
- La concentration de NaCl de 0.5g/L à 2g/L. La conductivité de la solution est ajustée avec du NaCl
- L'intensité de courant : Cinq valeurs de l'intensité ont été étudiées allant de 0.05 à 0.2 (A).

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

- La charge initiale en orthophosphate : les concentrations en ions orthophosphate testées varient de 10 à 50 mg /L.
- Durée de traitement : Les échantillons ont été prélevés à intervalles d'une minute pendant les cinq premières minutes, ensuite chaque cinq minute pendant 45 min, filtrés et analysés.

I.2. Optimisation par plan d'expérience:

I.2.1. Coagulation chimique :

L'élimination du phosphate par coagulation chimique dépend du pH de la solution, de la concentration du coagulant et de la concentration initiale en orthophosphates. Un plan d'expérience a été établi dans le but d'optimiser l'influence de ces trois paramètres et de modéliser le taux d'abattement du phosphate dans le domaine expérimental étudié.

Pour cela nous avons choisi un plan composite CCD qui autorise 5 niveaux par facteur.

On rappelle que l'étude des surfaces de réponses est associée à l'utilisation des polynômes de degré 2 (Chapitre 1, équation 5)

Facteurs étudiés et domaines de variation :

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4: Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par CC.

| Facteurs | Symboles | Niveaux | | | | |
|--|---|---------|----|------|-----|--------|
| | | -1.682 | -1 | 0 | +1 | 1.682 |
| [PO ₄ ³⁻] (mg de P/L) | X ₂ = [PO ₄ ³⁻] | 3.06 | 15 | 32.5 | 50 | 61.93 |
| pH de la solution | X ₁ =pH | 5.31 | 6 | 7 | 8 | 8.68 |
| [Coagulant] (mg de Al ³⁺ /L) | X ₃ = [Coag] | 6.13 | 30 | 65 | 100 | 123.86 |

Le passage des variables codées aux variables réelles, se fait en appliquant la relation de codage (voir chapitre I, équation (3)). Selon le nombre de facteur le modèle nous propose trois valeurs de points en étoiles. Nous avons choisi les valeurs α (-1.682) et 1.682 qui nous permettent de travailler sur un domaine expérimental ou il n'existe pas de contrainte de simulation.

Le plan d'expériences correspondant est alors donné dans le tableau 5.

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Tableau 5: Plan d'expériences CCD choisi pour le traitement par CC.

| | pH | [PO ₄ ³⁻] (mg/L) | [Coag] (mg/L) |
|----|------|---|---------------|
| 1 | 6 | 15 | 30 |
| 2 | 6 | 15 | 100 |
| 3 | 6 | 50 | 30 |
| 4 | 6 | 50 | 100 |
| 5 | 8 | 15 | 30 |
| 6 | 8 | 15 | 100 |
| 7 | 8 | 50 | 30 |
| 8 | 8 | 50 | 100 |
| 9 | 5.31 | 32.5 | 65 |
| 10 | 8.68 | 32.5 | 65 |
| 11 | 7 | 3.06 | 65 |
| 12 | 7 | 61.93 | 65 |
| 13 | 7 | 32.5 | 6.13 |
| 14 | 7 | 32.5 | 123.86 |
| 15 | 7 | 32.5 | 65 |
| 16 | 7 | 32.5 | 65 |
| 17 | 7 | 32.5 | 65 |
| 18 | 7 | 32.5 | 65 |

I.2.2. Electrocoagulation :

L'objectif de cette étape consiste à optimiser les facteurs influençant la déphosphatation d'une eau dopée d'orthophosphates par électrocoagulation en appliquant la méthodologie des surfaces de réponse.

Facteurs étudiés et domaines de variation :

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6: Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par ECB.

| Facteurs | Symboles | Niveaux | | | | |
|---|----------------|---------|------|------|------|-------|
| | | -1.607 | -1 | 0 | +1 | 1.607 |
| IC (A) | X ₁ | 0.01 | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 0.15 |
| pH | X ₂ | 2.56 | 4 | 6 | 8 | 9.43 |
| [NaCl] (mg/l) | X ₃ | 0.14 | 0.5 | 1 | 1.5 | 1.86 |
| [PO ₄ ³⁻](mg de P/l) | X ₄ | 2.42 | 15 | 32.5 | 50 | 62.57 |
| t (min) | X ₅ | 2.81 | 10 | 20 | 30 | 37.19 |

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Le passage des variables codées aux variables réelles, se fait en appliquant la relation de codage (voir chapitre 1, équation (4)).

Les valeurs -1.607 et 1.607 correspondent aux valeurs des points en étoile. Nous avons vérifié que les nouvelles valeurs obtenues dans le plan d'expériences ne génèrent pas de contrainte de simulations, on peut donc réaliser les expériences données dans le tableau 7.

Tableau 7: Plan d'expériences CCD choisi pour le traitement par ECB.

| Expériences | IC (A) | pH | [NaCl] (mg/L) | [PO ₄ ³⁻] (mg/L) | Temps en min |
|-------------|--------|------|---------------|---|--------------|
| 1 | 0.01 | 6 | 1 | 32.5 | 20 |
| 2 | 0.04 | 4 | 0.5 | 15 | 10 |
| 3 | 0.04 | 4 | 0.5 | 50 | 30 |
| 4 | 0.04 | 4 | 1.5 | 15 | 30 |
| 5 | 0.04 | 4 | 1.5 | 50 | 10 |
| 6 | 0.04 | 8 | 0.5 | 15 | 30 |
| 7 | 0.04 | 8 | 0.5 | 50 | 10 |
| 8 | 0.04 | 8 | 1.5 | 15 | 10 |
| 9 | 0.04 | 8 | 1.5 | 50 | 30 |
| 10 | 0.08 | 2.56 | 1 | 32.5 | 20 |
| 11 | 0.08 | 6 | 0.14 | 32.5 | 20 |
| 12 | 0.08 | 6 | 1 | 2.42 | 20 |
| 13 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 2.81 |
| 14 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 |
| 15 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 |
| 16 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 |
| 17 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 |
| 18 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 37.19 |
| 19 | 0.08 | 6 | 1 | 62.58 | 20 |
| 20 | 0.08 | 6 | 1.86 | 32.5 | 20 |
| 21 | 0.08 | 9.44 | 1 | 32.5 | 20 |
| 22 | 0.12 | 4 | 0.5 | 15 | 30 |
| 23 | 0.12 | 4 | 0.5 | 50 | 10 |
| 24 | 0.12 | 4 | 1.5 | 15 | 10 |
| 25 | 0.12 | 4 | 1.5 | 50 | 30 |
| 26 | 0.12 | 8 | 0.5 | 15 | 10 |
| 27 | 0.12 | 8 | 0.5 | 50 | 30 |
| 28 | 0.12 | 8 | 1.5 | 15 | 30 |
| 29 | 0.12 | 8 | 1.5 | 50 | 10 |
| 30 | 0.15 | 8 | 1 | 32.5 | 20 |

II. Analyse des paramètres étudiés :

II.1. Le pH :

Le pH est mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA instruments, équipé d'une électrode en verre combinée Ag/AgCl/KCl 4M et d'une sonde de température. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons de pH 4 et 7 à 20°C et la précision sur la mesure donnée par le constructeur est de $\pm 0,1$ unité pH.

II.2. La turbidité : a été mesuré par un turbidimètre type HANNA instruments.

II.3. La conductivité : a été mesuré par un conductimètre type HANNA instruments.

II.4. La DCO :

Correspond à la concentration en masse de l'oxygène consommée par les matières organiques présentes.

Le dosage de la DCO s'est fait selon la norme canadienne MA.315 DCO 1.0, la matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée, l'oxydation de l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate réduit.

II.5. Les nitrites :

Les nitrites réagissent avec le Sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, après couplage avec le N1 Naphtyléthylènediamine dichlorure donne naissance à une coloration rose mesurée à 543nm.

II.6. Les nitrates :

Les nitrates présents dans l'échantillon sont transformés en dérivés nitro-phenol-sulfoniques colorés à l'aide d'acide sulfo-phenique. La coloration est proportionnelle à la concentration des nitrates et est mesurée par spectrophotométrie à 440nm.

II.7. La concentration en Magnésium et Calcium :

La dureté ou titre hydrométrique d'une eau, dans la plupart des cas est surtout due aux ions calcium et magnésium.

Le principe de dosage qui se fait selon la norme (ISO 6059 NA752) consiste en un titrage par complexométrie des ions calcium et magnésium avec une solution d'EDTA à

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

pH 10. L'indicateur utilisé est le noir erichrome T, qui donne une couleur rose en présence d'ions calcium et magnésium. Lors du titrage avec l'EDTA la solution vire au bleu.

II.8. Les chlorure :

Le dosage des chlorures qui se fait selon la norme (NF ISO 927) est réalisé par titrage d'argent (AgNO_3) en utilisant du dignromate de potassium K_2CrO_4 comme indicateur.

Réaction des ions chlorures avec des ions argents pour former du chlorure d'argent (AgCl) insoluble qui précipite. Ce précipité réagit avec l'indicateur (K_2CrO_4) pour former du chromate d'argent, brun rouge (Ag_2CrO_4).

II.9. L'Azote ammoniacal : (Annexe)

II.10. Dosage des orthophosphates :

En milieu acide et en présence d'heptamolybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développent une coloration bleue pouvant être dosée colorimétriquement à une longueur d'onde de 880 nm selon la norme NF EN 1189.

Une courbe d'étalonnage a été tracée (annexe) afin de pouvoir déterminer sa concentration en solution.

Le pourcentage d'abattement des orthophosphates est calculé selon la relation suivante :

$$\% E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (17)$$

%E : Pourcentage d'élimination d'orthophosphate.

C_i : concentration initial en orthophosphate (avant traitement)

C_f : concentration final en orthophosphate (après traitement)

Les échantillons traités par électrocoagulation bipolaire (ECB) et coagulation chimique (CC) sont prélevés, filtrés et ensuite dosés par spectrophotomètre de type Sp20000 Spectrum.

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Nous avons traité dans un premier temps une eau synthétique chargée d'orthophosphate par deux procédés : électrocoagulation bipolaire (ECB) et coagulation chimique (CC).

Le tableau suivant présente les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de robinet à partir de laquelle a été synthétisée notre eau phosphatée.

Tableau 8: Caractéristiques physico-chimique de l'eau de robinet.

| Paramètre | Valeurs |
|--|---------|
| Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | 0.093 |
| Ca^{2+} (mg/L) | 68 |
| Mg^{2+} (mg/L) | 14.4 |
| Cl^- (mg/L) | 92.17 |
| Mn^{2+} (mg/L) | 20.03 |
| pH | 7.5 |

L'effet des paramètres influents le taux d'élimination du phosphate par les deux procédés a été étudié dans un premier temps par la méthode systématique et dans un deuxième temps par la méthode des plans d'expériences.

I. Méthode systématique:

I.1. Coagulation chimique :

I.1.1. Effet de la dose du coagulant et du pH :

L'effet de la dose du coagulant sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et du pH initial sur l'élimination des phosphates à différentes concentration initiales d'orthophosphate allant de 10 à 50 mg/L a été étudié, les résultats obtenus sont représentés sur les figures 17,18,19,20 et 21.

L'augmentation de la concentration en coagulant induit une augmentation du taux d'élimination du phosphate jusqu'à obtention d'un plateau et ce pour n'importe quelle concentration initiale en orthophosphate (10, 20, 30, 40,50mg/L)

En fonction de la concentration de coagulant, de PO_4^{3-} et du pH, différents précipités peuvent être obtenus. Cependant, les détails de l'interaction ne sont pas complètement élucidés ; Par exemple **Ratnaweera et al., 1992** ont suggéré trois types d'interactions :

- Formation d'un précipité à la suite de la neutralisation de la charge.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

- Complexation chimique.
- Adsorption des ions phosphates sur l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

Selon **Hiemstra et Riemsdijk *et al.*, (1999)** les espèces les plus chargées négativement peuvent être plus facilement adsorbées par l'hydroxyle d'aluminium.

Il est généralement admis que l'interaction $\text{PO}_4\text{-Al}$ est dépendante de la densité de charge des espèces Al, l'augmentation de la charge cationique sur l'ion phosphate conduit généralement à son élimination de manière efficace (**Lijklema, 1980; Diamadopou- los et Benedek, 1984; Ratnaweera *et al.*, 1992**).

La gamme de pH dans laquelle se produit le processus de coagulation est parmi les facteurs les plus importants (**Gregor, 1997**). L'augmentation du pH augmente le pourcentage d'abattement des phosphates. À pH 5 et 6 les taux d'abattement ne dépassent pas les 60%, à pH 7 et 8 nous atteignons le 100% d'abattement (**M. Özacar, 1997**) à une dose de coagulant optimale qui augmente en augmentant la concentration initiale en phosphate (**K. Fytianos *et al.*, 1996**).

L'effet du pH peut s'expliquer par le fait qu'entre pH 7 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium avec des petites concentrations d'espèce monomérique et polymérique (**Georgantas *et al.*, 2007**).

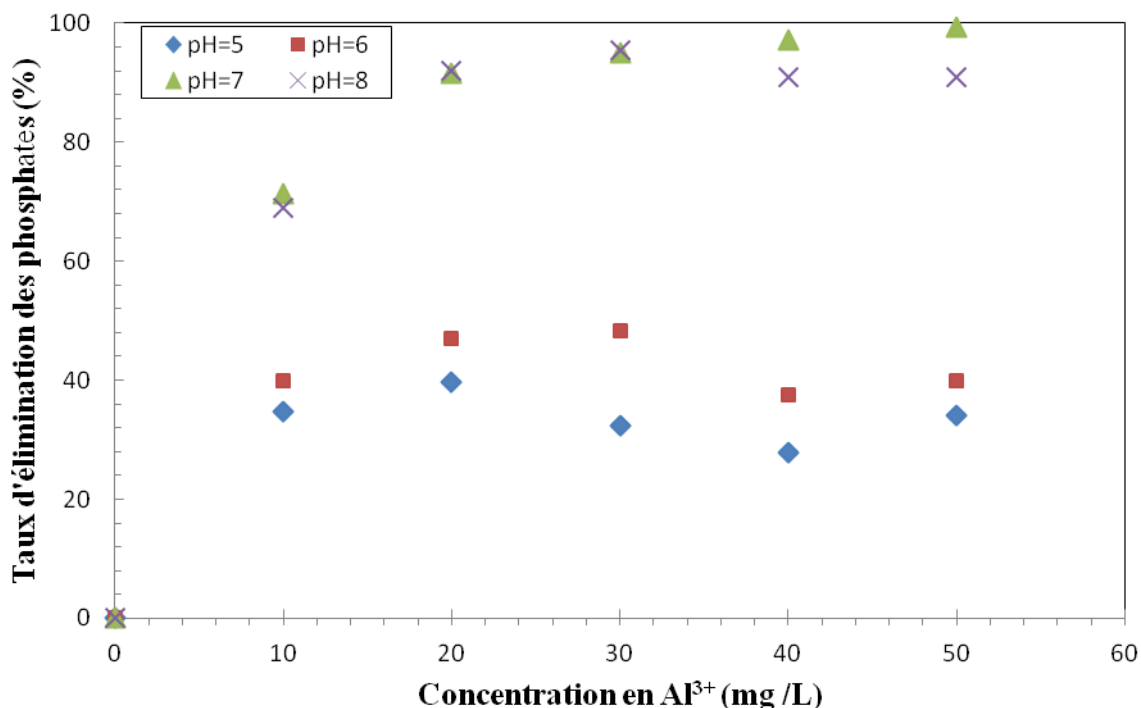


Figure 17 : Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 10 mg/L

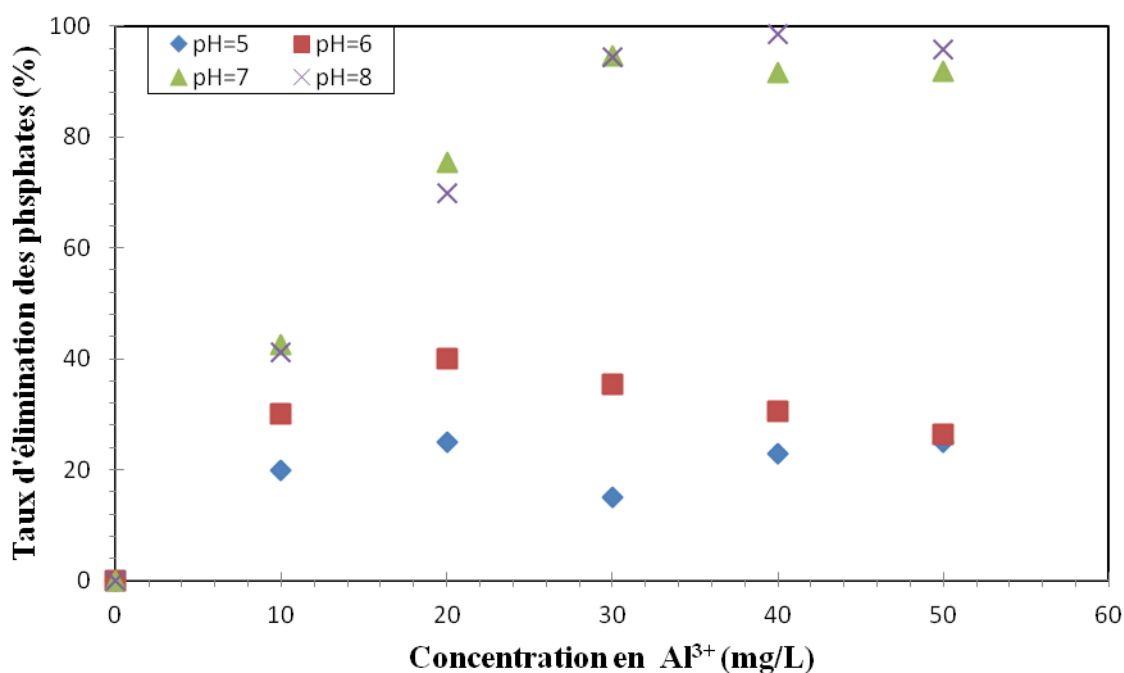


Figure 18: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 20 mg/L.

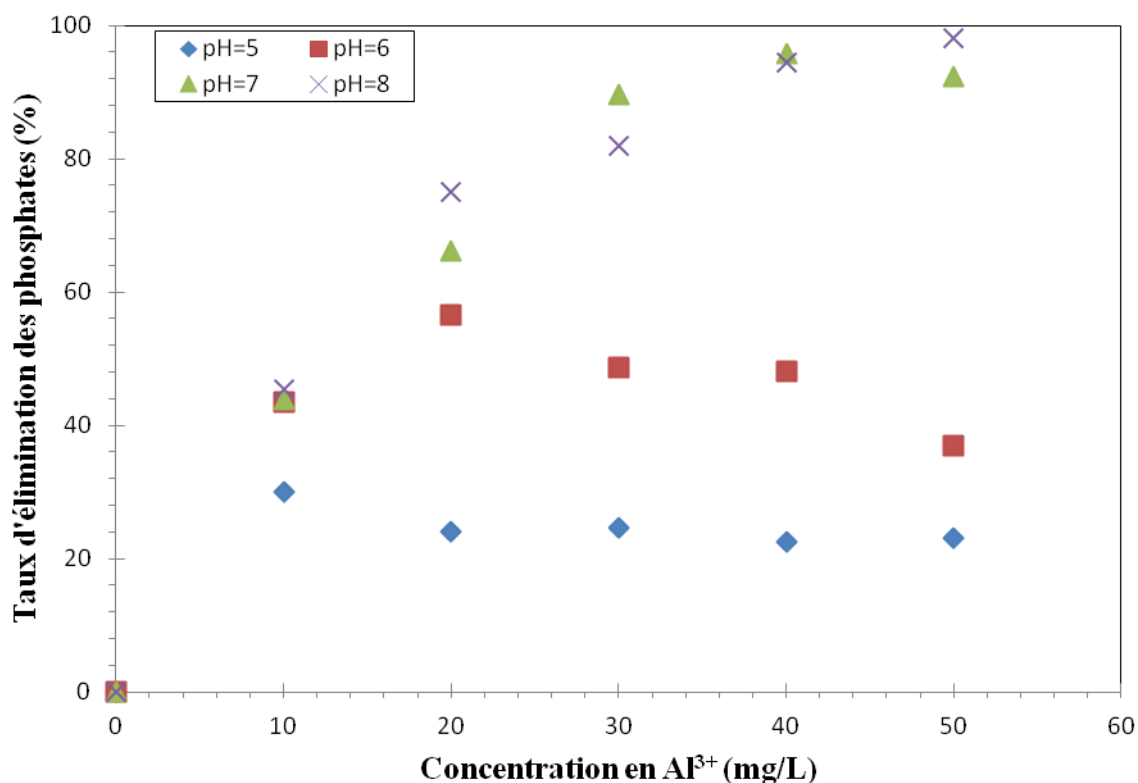


Figure 19: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 30 mg/L.

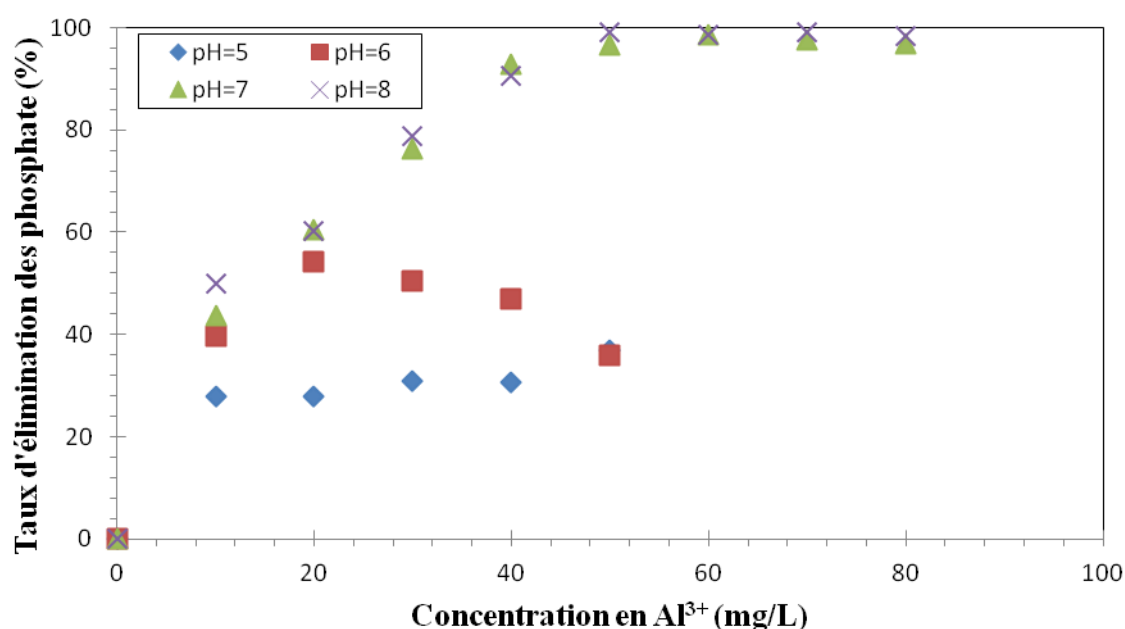


Figure 20: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 40 mg/L.

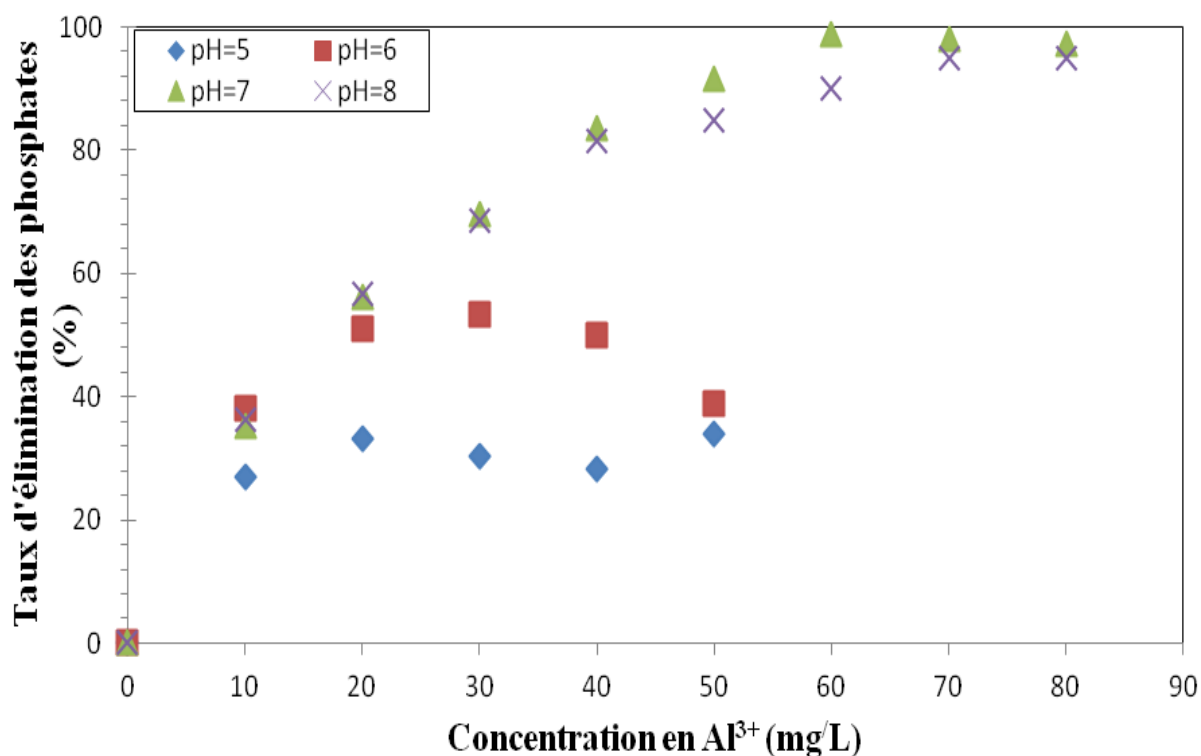


Figure 21: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 50mg/L.

I.1.2. Effet de la concentration initiale en orthophosphate :

La figure 22 représente l'évolution des concentrations résiduelles en phosphate en fonction de la dose du coagulant à pH initial 7 et à différentes concentration initial d'orthophosphate. Des études antérieures ont montré que le pH optimal pour une élimination efficace de phosphate par le sulfate d'aluminium et de 7 à 7.5, c'est pour cela que nous avons travaillé à pH 7 (Özacar, 1997).

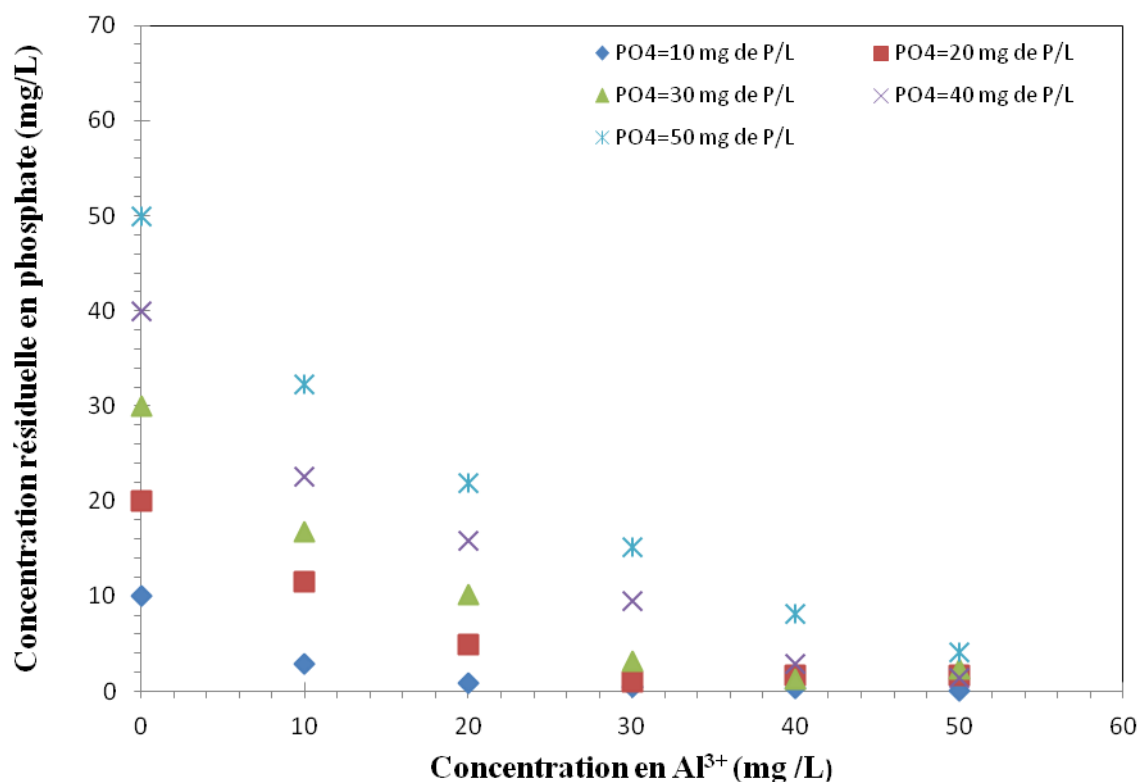


Figure 22: Concentrations résiduelles phosphate en fonction de la concentration du coagulant et de la concentration initiale en orthophosphates (pH=7).

La dose optimale, qui correspond à la dose minimale donnant la plus faible concentration résiduelle en phosphate, varie entre 20 et 50 mg/L d' Al^{3+} . La quantité de phosphate éliminée de l'eau augmente avec des teneurs initiales croissantes en phosphate.

Afin de mieux voir ce phénomène et l'expliquer, nous avons représenté sur la figure 23, le diagramme représentant la quantité de phosphate éliminé en fonction de la concentration initiale en phosphate et ce à une dose fixe de coagulant estimée à 20mg/L de Al^{3+} .

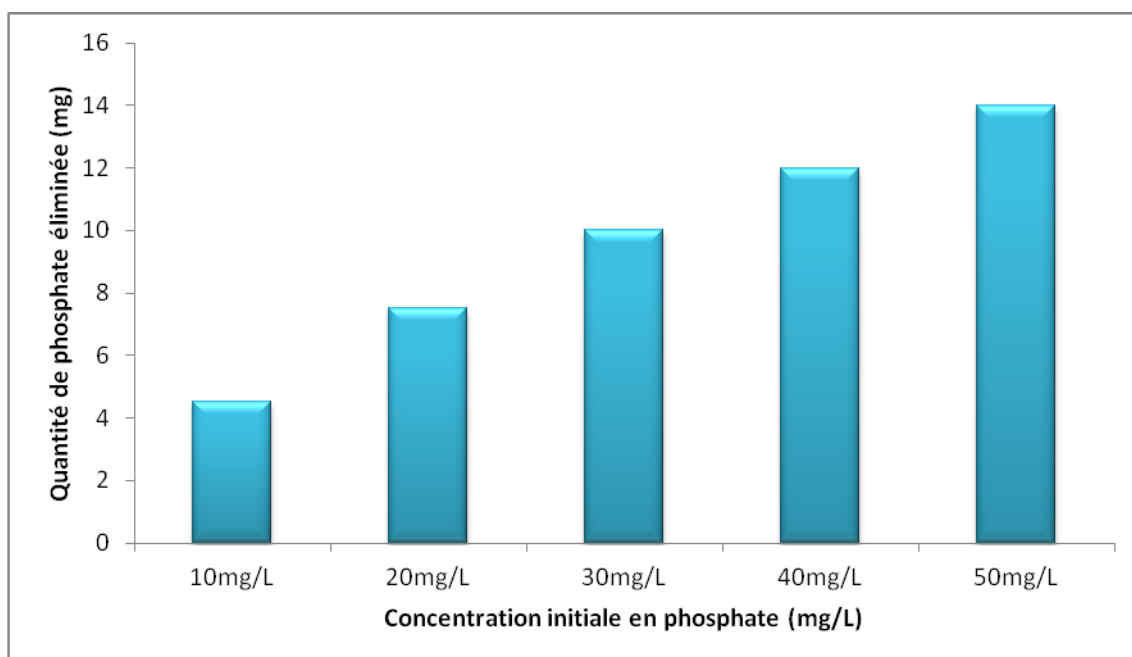


Figure 23: Quantité de phosphate éliminée en fonction de sa concentration initiale dans la solution (pH=7, [Coagulant]=20mg/L).

La quantité de phosphate éliminée de l'eau augmente avec des teneurs initiales croissantes en phosphate, en d'autre terme la quantité de phosphate croît avec la diminution du rapport molaire Al/P et ce en augmentant la concentration initiale en phosphate, on peut supposer, qu'à de grande concentration initiale de phosphate une faible quantité d'alun serait suffisante à précipiter les phosphate sous forme de $AlPO_4$ (Goldshmid *et al.*, 1988). La concentration dissoute du précipité de phosphate d'aluminium augmente à des concentrations plus faibles de phosphate initiales, cette observation est en accord avec la littérature (Fytianos *et al.*, 1996).

À de faibles concentrations de phosphate, le phosphate est éliminé en grande partie par l'adsorption d'ions phosphate sur les hydroxydes $Al(OH)_3$.

Plus le rapport molaire Al/P est grand, plus est grande la concentration de particules colloïdales $Al(OH)_3$ et plus le taux d'élimination des phosphates est grand (Özacar, 2003).

La formation d'une grande quantité de $Al(OH)_3$ est tributaire des fortes concentrations en sels d'aluminium donc de la charge en coagulants.

I.2. L'électrocoagulation :

D'après la littérature, plusieurs paramètres peuvent affecter l'efficacité du procédé d'électrocoagulation. Nous avons étudié l'effet d'un certain nombre de paramètres sur l'efficacité du traitement d'une eau synthétique chargée de phosphate. Parmi les paramètres retenus pour notre étude, nous citons ; l'intensité de courant (IC), le temps de traitement (t), le pH initial de la solution, la concentration de l'électrolyte utilisé (NaCl) et la concentration initiale en phosphate.

I.2.1. Effet de l'intensité de courant :

L'intensité de courant et le temps de l'électrolyse sont jugés comme des paramètres essentiels en électrocoagulation. L'évolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de l'intensité de courant est présentée sur la figure 24.

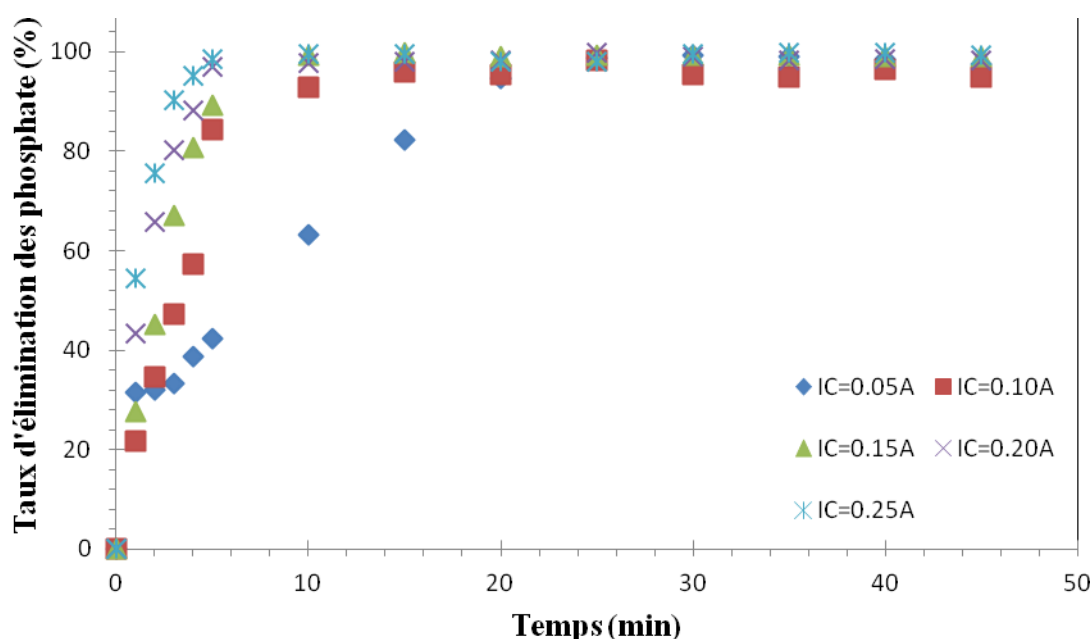


Figure 24 : Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de l'intensité de courant (pH=7, [NaCl]= 1g/L, [PO₄³⁻]=25 mg/L).

Nous constatons que quelle que soit l'intensité de courant appliquée, l'évolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps présente une phase croissante suivie d'un palier correspondant à un optimum d'abattement, cette dernière indique alors que toute dissolution supplémentaire d'aluminium n'a que très peu d'effet sur l'efficacité du procédé.

Le temps d'apparition du palier diminue avec l'intensité de courant, il est de 10 min pour une intensité de courant de 0.15, 0.20 et 0.25A ; de 15 min pour IC=0.10A et enfin de 20 min pour IC=0.05A.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Nous observons que le taux d'abattement des phosphates croît avec l'augmentation de l'intensité de courant ; ceci est en accord avec la loi de Faraday qui montre que la quantité d'aluminium provenant de la dissolution électrochimique de la cathode pour un temps d'électrolyse donné est proportionnelle à l'intensité de courant imposé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par différents auteurs (**Picard, 2000 ; Khemis *et al.*, 2006 ; Adhoum *et al.*, 2004 ; Lung Chou *et al.*, 2009 ; Bekta *et al.*, 2004 ; Canizares *et al.*, 2006 ; Tchamango *et al.*, 2010**).

Afin de déterminer la valeur optimale de l'intensité de courant nous permettant d'atteindre une concentration résiduelle en phosphate inférieure ou égale à 1 mg/L conforme aux normes de qualité d'effluents, nous avons représenté les concentrations résiduelles en phosphate en fonction de l'intensité de courant après 10 minutes de traitement (Figure 25).

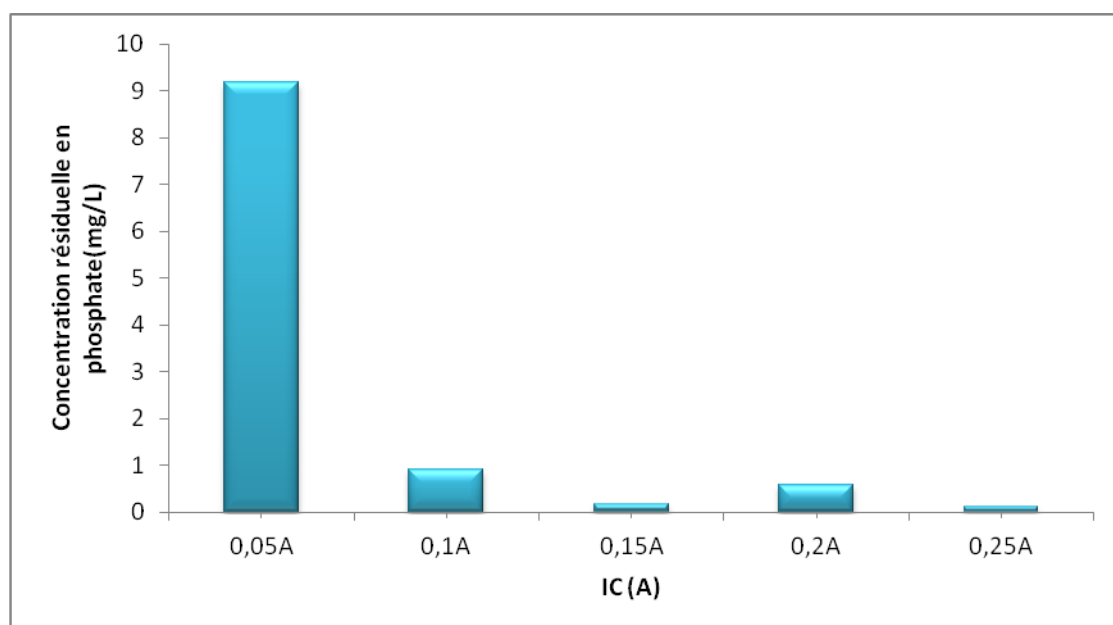


Figure 25: Concentration résiduelle en phosphate en fonction de l'intensité de courant (t=10min, pH=7, [NaCl]= 1g/L, [PO₄³⁻]=25 mg/L).

On constate d'après la figure 25 que la concentration résiduelle en phosphate diminue en augmentant l'intensité de courant, l'application d'une intensité de courant égale à 0.1A est suffisante pour atteindre une concentration résiduelle en phosphate inférieure à 1, l'augmentation de l'intensité de courant au delà de 0.1 A est inutile, on va donc adopter cette intensité de courant pour le reste de notre étude.

I.2.2. L'effet du pH :

Le pH initial de la solution est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation (Daneshvar *et al.*, 2006 ; Bayramoglu *et al.*, 2007). La figure 26 montre l'évolution du taux d'abattement des phosphates en fonction du temps et du pH.

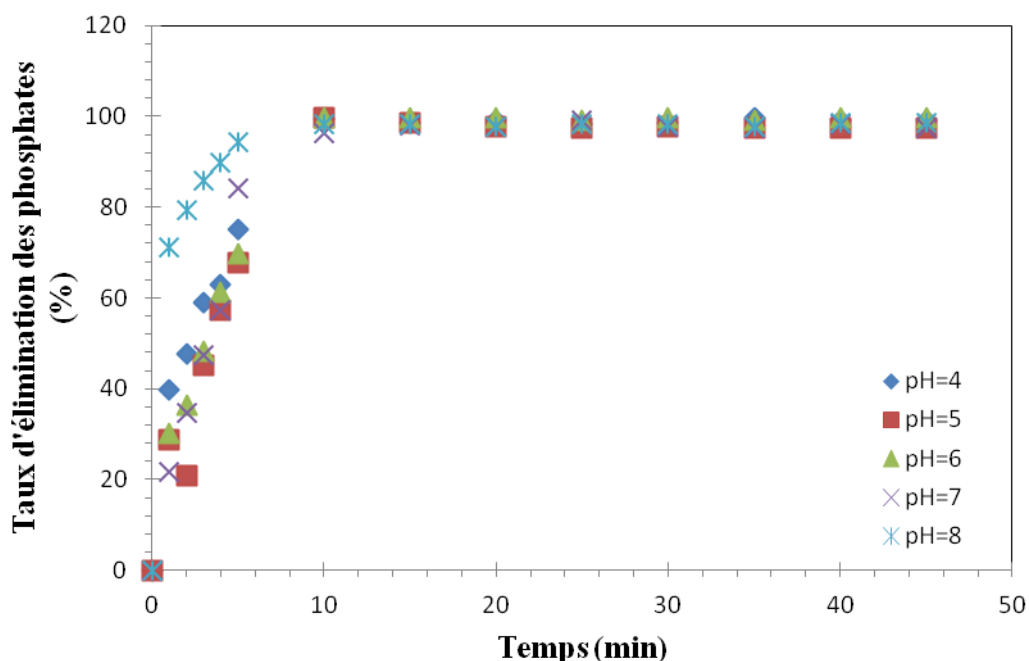


Figure 26: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et du pH (IC=0.10A, [NaCl]= 1g/L, [PO₄³⁻]=25 mg/L).

Le taux d'élimination des phosphates en fonction des pH étudiés suit la même évolution. L'abattement des phosphates est progressif pendant les 10 premières minutes où il atteint un palier.

A partir de la figure 27, nous avons réalisé le diagramme suivant montrant l'effet du pH sur l'évolution du taux d'élimination du phosphate à un temps donné qui est de 5 min.

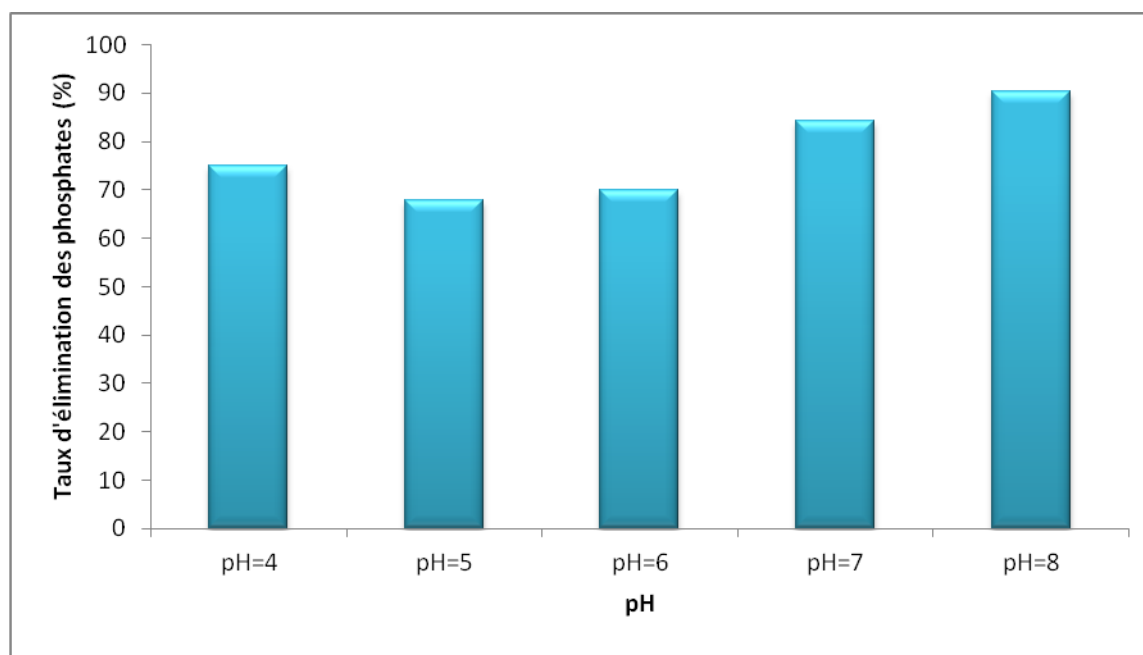


Figure 27: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du pH (t=5min, IC=0.10A, [NaCl]= 1g/L, [PO₄³⁻]=25 mg/L).

Pour une même durée de traitement, l'augmentation du pH induit une augmentation du taux d'abattement. On constate que les meilleurs abattements sont obtenus à pH 7 et 8. La baisse du taux d'élimination des phosphates à pH acide a été observée par de nombreux chercheurs (**Wang, W et al., 2004 ; Yan et al., 2007**).

Ce phénomène a été attribué au caractère amphotère de Al(OH)₃ qui à pH acide est sous la forme de Al³⁺ et sous la forme de Al(OH)⁴⁻ à pH alcalin, il est bien connu que ces espèces solubles ne conviennent pas dans le traitement des eaux (**Vasudevan et al., 2009**).

Lorsque le pH initial est maintenu à pH neutre, tout l'aluminium produit à l'anode forme des espèces polymériques (Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺) et précipitent sous forme de Al(OH)₃ conduisant à une élimination plus efficace des phosphates (**Mouedhen et al., 2008 ; Adhoum et al., 2004**).

Néanmoins le procédé d'électrocoagulation contrairement au procédé de coagulation floculation, ne nécessite pas la régulation du pH, le milieu réactionnel tendant à s'alcaliniser naturellement en raison de la production d'ions hydroxydes par réduction de l'eau à la cathode (**Kumar et al., 2004 ; Parga et al., 2005**).

I.2.3. L'effet de la concentration de NaCl :

Sachant que nous avons travaillé sur des eaux synthétiques, l'ajout d'un électrolyte est indispensable pour une bonne conduction du courant.

L'effet de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation a été largement étudié (Arslan *et al.*, 2008 ; Heidman *et al.*, 2008).

Plusieurs type d'électrolyte peuvent être utilisés NaCl (Shafaei *et al.*, 2011 ; Na₂SO₄ (Tezcan una *et al.*, 2009), CaCl₂ (Yilmaz *et al.*, 2007).

Le chlorure de sodium reste l'électrolyte le plus souvent utilisé en électrocoagulation (Kobyas, 2006) du fait de sa disponibilité et de son bas prix mais aussi en raison des chlorures générés qui réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions tels que HCO₃⁻ et SO₄²⁻, par exemple en évitant la précipitation du carbonate de calcium contenu dans l'eau, qui pourrait former une couche d'isolant à la surface des électrodes les rendant ainsi passive ce qui conduit à l'augmentation de la résistance de la cellule électrochimique.

Ainsi, l'influence de la teneur en sel a été étudiée en faisant varier sa concentration dans les solutions synthétique d'orthophosphate, les autres paramètres ont été maintenus constants.

Les concentrations résiduelles en phosphate en fonction de la concentration en NaCl sont représentées sur la Figure 28.

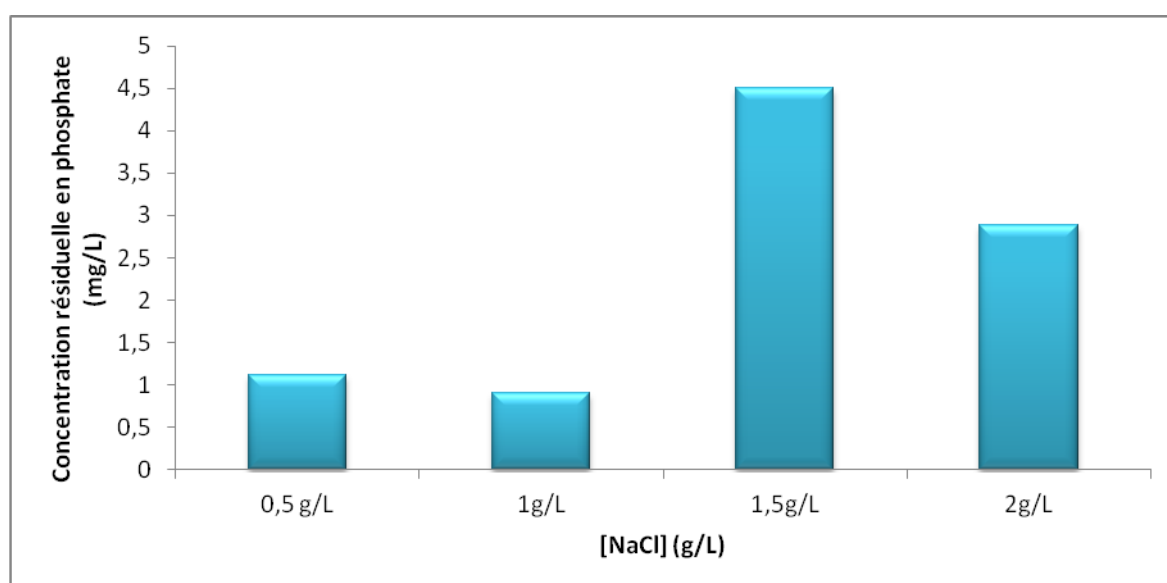


Figure 28: Concentration résiduelle en phosphate en fonction de la concentration de NaCl (t= 10 min, IC=0.10A, pH=7, [PO₄³⁻]=25 mg/L).

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Nous constatons d'après la figure 28 que lorsque la concentration du chlorure de sodium augmente de 0.5 à 1g/L la concentration résiduelle en phosphate diminue, ce qui se traduit par une augmentation du taux d'élimination des phosphates en conséquence de l'électro-dissolution des électrodes d'aluminium par voie électrochimique et chimique par les chlorures (Mollah, 2004).

Kobya *et al* (2003) démontre qu'une conductivité élevée est favorable pour une haute performance.

En revanche au delà de 1g/L de sel, la concentration résiduelle en phosphate augmente, ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité du système, cela pourrait s'expliquer par le fait que l'excès en ions chlorure interfère dans le processus de coagulation en se liant aux ions Al^{3+} produits à l'anode pour former le chlorure d'aluminium $AlCl_3$.

I.2.4. Effet de la concentration initial en phosphate :

La variation du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de la concentration initiale en phosphate de la solution est présentée dans la figure 29.

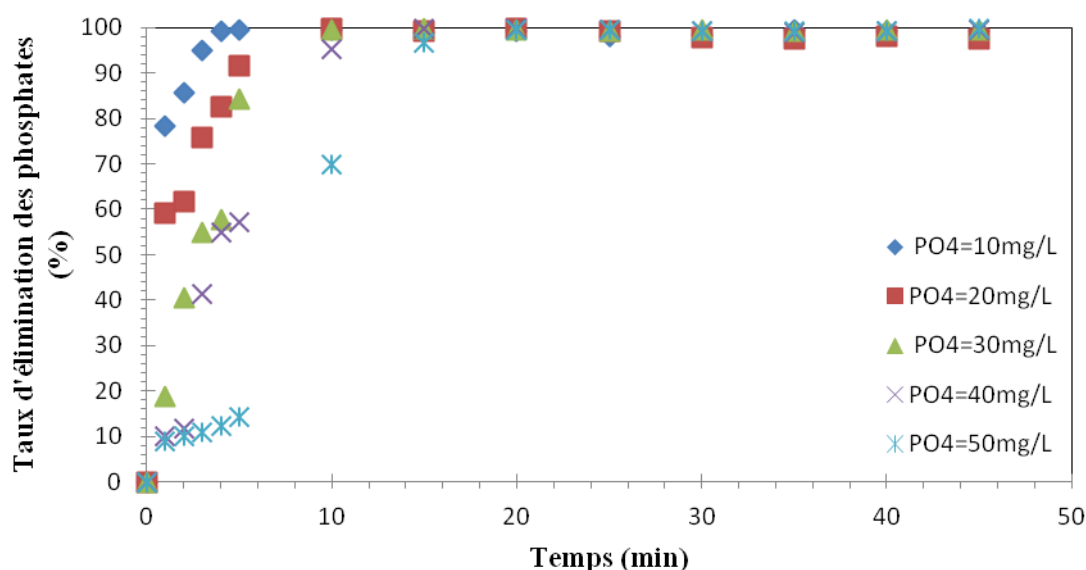


Figure 29: Evolution du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps et de la concentration initiale de phosphate (IC=0.10A, pH=7, [NaCl] =1g/L).

Nous remarquons que durant les cinq premières minutes les taux d'élimination sont de 14.14% et 54.97% pour des concentrations initiales en phosphate de 50 et 40 mg /L, respectivement. Avec un même temps de traitement à des concentrations de phosphate plus faibles 10, 20, 30mg /L, nous obtenons respectivement des abattements de 99, 91 et 84%.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

L'augmentation de la durée du traitement donne de meilleurs abattements, ainsi l'optimum est obtenu au bout de 5 min pour des concentrations de phosphate de 10mg/L, 10 min pour des concentration de phosphate de 20, 30 et 40 mg/L et 15 min de traitement sont nécessaire pour 50 mg/L de phosphate (Figure29). Une augmentation supplémentaire du temps de traitement a une faible influence sur le taux d'élimination des phosphates.

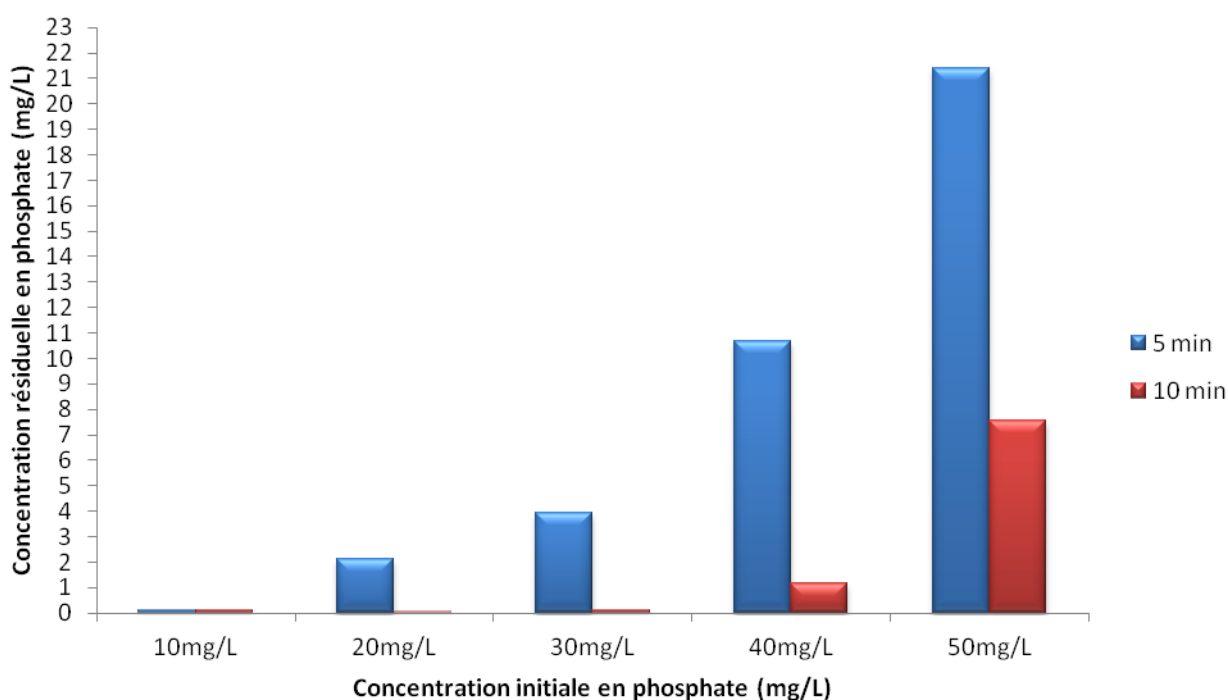


Figure 30: Evolution des concentrations résiduelles en phosphates en fonction de la concentration initiale de phosphate (IC=0.10A, pH=7, [NaCl] =1g/L).

La figure 30 présente les concentrations résiduelles en phosphate en fonction de la concentration initiale en phosphate à 5 et 10 min de traitement à une intensité de courant de 0.10A, pH 7 et à une concentration d'NaCl de 1g/L.

Nous constatons que pour des concentrations initiales en phosphate de 10mg/L, cinq minutes de traitement sont suffisantes pour avoir des concentrations résiduelles en phosphate conformes aux normes (de 0.5 à 1mg/L), pour 20 et 30mg/L de phosphate 10 minutes de traitement sont nécessaire afin d'atteindre la valeur dictée par la réglementation qui est inférieur ou égale à 1mg/L. Ce temps est insuffisant pour des concentration initiales de phosphate égales ou supérieures à 40mg/L, nous pouvons supposer donc que la quantité d'ions Al^{3+} générée lors de l'électro dissolution de l'anode n'est pas suffisante pour adsorber tout les ions phosphate. Lorsque le temps de traitement augmente, la quantité d' Al^{3+} augmente ainsi la quantité de phosphate liée augmente.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

II. Méthode des plans d'expériences :

II.1. Coagulation chimique :

La méthode des plans centraux composites a été utilisée pour déterminer les effets ainsi que l'interaction des variables entre elles qui influencent l'élimination des phosphates par coagulation chimique. Pour cela trois paramètres ont été choisis : La concentration initiale en phosphate, le pH initial de la solution et la concentration du coagulant ajouté.

Le tableau 9 représente le plan d'expérimentation ainsi que les taux d'abattement des phosphates obtenus. R (%) étant la réponse (taux d'élimination des phosphates).

Tableau 9: Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par coagulation chimique obtenus par un plan central composite.

| Expériences | [PO ₄ ³⁻](mg/L) | pH | [Coag](mg/L) | R(%) |
|-------------|--|------|--------------|-------|
| 1 | 15 | 6 | 30 | 81,24 |
| 2 | 15 | 6 | 100 | 72.23 |
| 3 | 50 | 6 | 30 | 98.5 |
| 4 | 50 | 6 | 100 | 96.62 |
| 5 | 15 | 8 | 30 | 54.29 |
| 6 | 15 | 8 | 100 | 49.34 |
| 7 | 50 | 8 | 30 | 70.84 |
| 8 | 50 | 8 | 100 | 95.62 |
| 9 | 32.5 | 5.31 | 65 | 99.9 |
| 10 | 32.5 | 8.68 | 65 | 85.64 |
| 11 | 3.06 | 7 | 65 | 35.92 |
| 12 | 61.93 | 7 | 65 | 99.48 |
| 13 | 32.5 | 7 | 6.13 | 40.6 |
| 14 | 32.5 | 7 | 123.86 | 91.34 |
| 15 | 32.5 | 7 | 65 | 95.85 |
| 16 | 32.5 | 7 | 65 | 97.06 |
| 17 | 32.5 | 7 | 65 | 95.15 |
| 18 | 32.5 | 7 | 65 | 95.32 |

Le pourcentage d'abattement des phosphates varie entre 35.92 à 99.9%. Cette grande variation des pourcentages peut justifier l'influence significative de ces trois paramètres.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

II.1.1. Analyse mathématique des résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle. Les réponses mesurées (expérimentales) sont placées en abscisse et les réponses estimées (calculées par le modèle) en ordonnée.

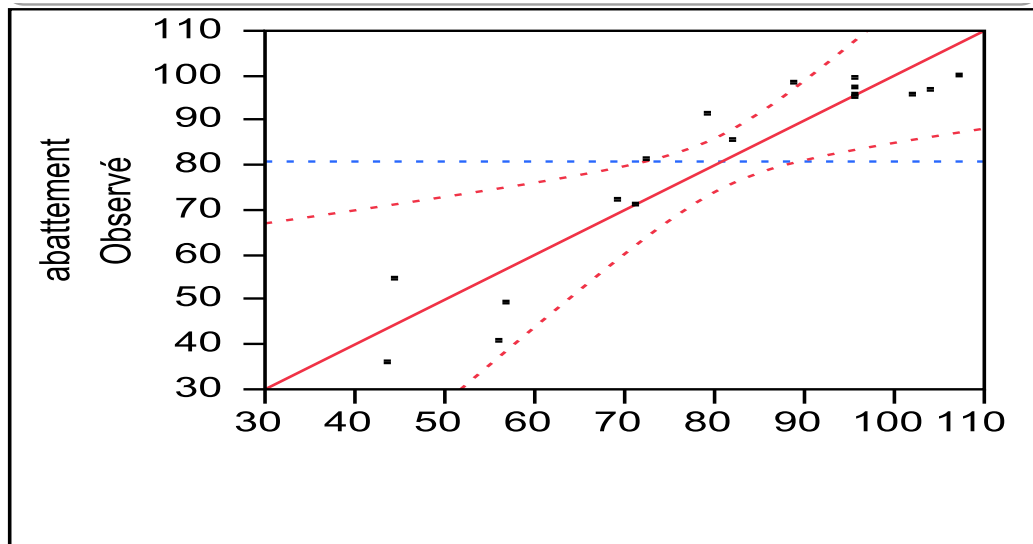


Figure 31 Abattement prévu)).

La figure 31 représente le graphe d'adéquation du modèle, le nuage de points représente les valeurs d'une réponse R(%) pour chaque ligne du plan d'expériences.

Le nuage de point est moyennement aligné sur la droite d'équation $y = x$, le modèle est assez descriptif.

II.1.2. Analyses statistiques des résultats expérimentaux :

L'équation du modèle empirique n'est qu'une approximation de la réalité. La mise en œuvre de tests statistiques nous permet de porter un jugement sur les résultats obtenus.

II.1.2.1. Validité du modèle pour la réponse :

Nous avons étudié la validité des modèles mathématiques par le logiciel JMP 9 de plans d'expériences. Le tableau 10 représente le tableau d'analyse de régression pour le taux d'élimination des phosphates qui a pour symbole R (%).

CHAPITRE III : Résultats et discussion

D'après la dernière colonne du tableau, on constate que la valeur de la probabilité F_c est inférieure à 5%, on peut donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse.

Tableau 10: Tableau d'analyse de régression (CC).

Analyse de la variance

| Source | Degrés de liberté | Somme des carrés | Carré moyen | Rapport F |
|---------|----------------------|---------------------|-------------|---------------------|
| Modèle | 9 | 7075,8650 | 786,207 | 6,5597 |
| Résidus | 8 | 958,8324 | 119,854 | Prob. > F |
| Total | 17 | 8034,6974 | | 0,0072 * |

II.1.2.2. Analyse statistique des coefficients du modèle :

L'analyse statistique des résultats comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard, la t-value et celle de la p-value de ($\text{Prob} > |t|$) de chaque facteur et interaction. Les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux sont mentionnés dans le tableau 11.

Tableau 11: Analyse statistique des coefficients (CC).

Estimations des coefficients

| Terme | Estimation | Erreur standard | Rapport t | Prob.> t |
|--------------|------------|--------------------|-----------|----------|
| Constante | 95,695472 | 5,465855 | 17,51 | <,0001 * |
| PO4(15,50) | -7,504097 | 2,96245 | -2,53 | 0,0351 * |
| pH(6,8) | 15,477558 | 2,96245 | 5,22 | 0,0008 * |
| Coag(30,100) | 6,9030661 | 2,96245 | 2,33 | 0,0481 * |
| PO4*pH | 2,6475 | 3,870627 | 0,68 | 0,5133 |
| PO4*Coag | 3,84 | 3,870627 | 0,99 | 0,3502 |
| pH*Coag | 4,6075 | 3,870627 | 1,19 | 0,2680 |
| PO4*PO4 | -0,418056 | 3,07819 | -0,14 | 0,8953 |
| pH*pH | -9,281639 | 3,07819 | -3,02 | 0,0167 * |
| Coag*Coag | -9,893286 | 3,07819 | -3,21 | 0,0124 * |

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats de l'analyse statistique montrent que le coefficient du pH initial, de la concentration du coagulant et des interactions $[\text{PO}_4^{3-}] * \text{pH}$, $[\text{PO}_4^{3-}] * [\text{Coagulant}]$ et $\text{pH} * [\text{Coagulant}]$ sont positifs. Par conséquent, ces facteurs et interactions influent positivement sur le taux d'élimination des phosphates. La concentration initiale en phosphate et les interactions restantes ont des coefficients négatifs. Leurs influence sur le taux d'élimination des phosphates est par conséquent négative.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Les résultats montrent également que la p-value de tous les termes linéaires et ceux des termes quadratiques du pH initial et de la concentration du coagulant est inférieure à 5%, ce qui conduit à dire que tous ces facteurs et interactions influent donc de façon significative sur le taux d'abattement des phosphates. C'est de même pour la concentration initiale en phosphate.

Le classement de ces facteurs et de ces interactions suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est représenté par le graphe de Pareto (figure 32).

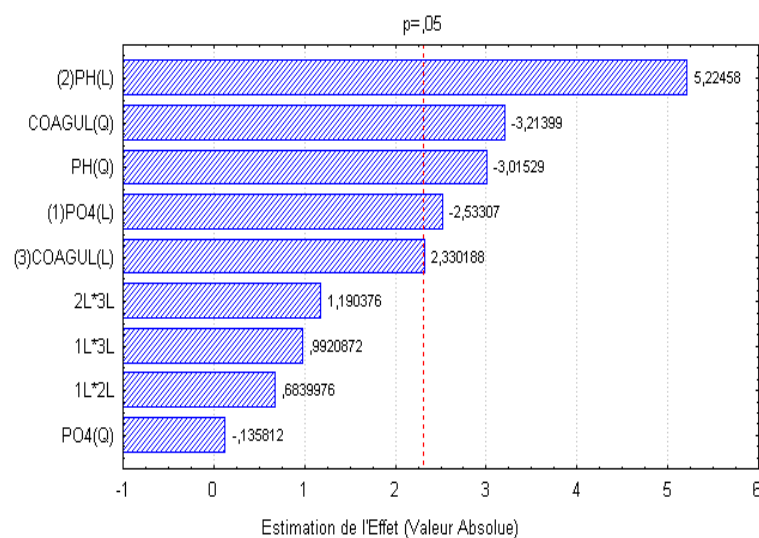


Figure 32: Diagramme de Pareto (CC)

Le modèle mathématique représentant le taux d'abattement des phosphates (% d'abattement) en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

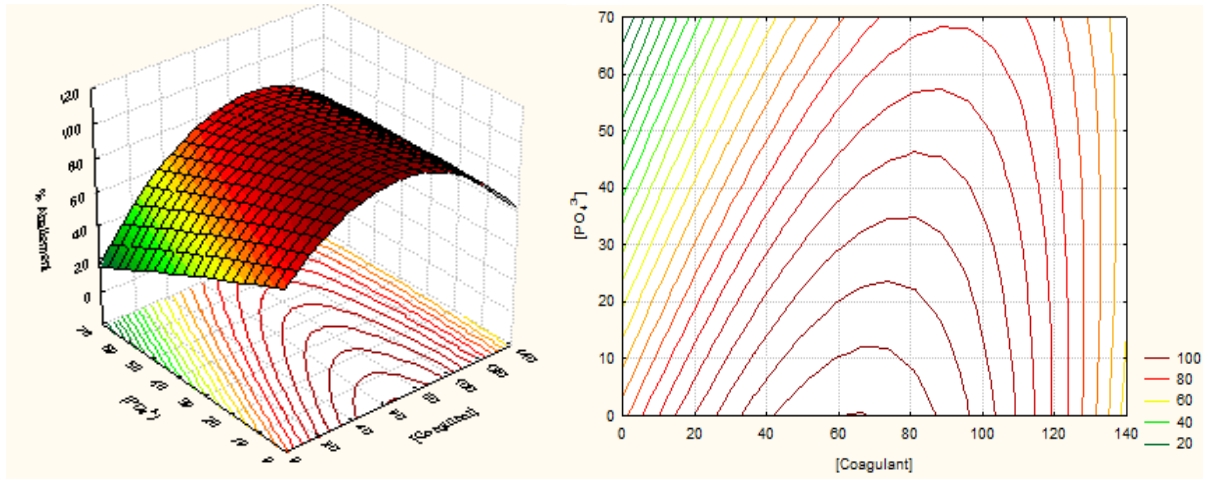
$$R (\%) = 95.69 - 7.5X_1 + 15.47X_2 + 6.90X_3 + 2.64X_1X_2 + 3.84X_1X_3 + 4.6X_2X_3 - 4.6X_1^2 - 9.29X_2^2 - 9.89X_3^2$$

La valeur du coefficient de détermination R^2 du modèle est de 0.88 cela signifie que 12% de la variabilité totale n'est pas expliquée par le modèle, ce qui est acceptable.

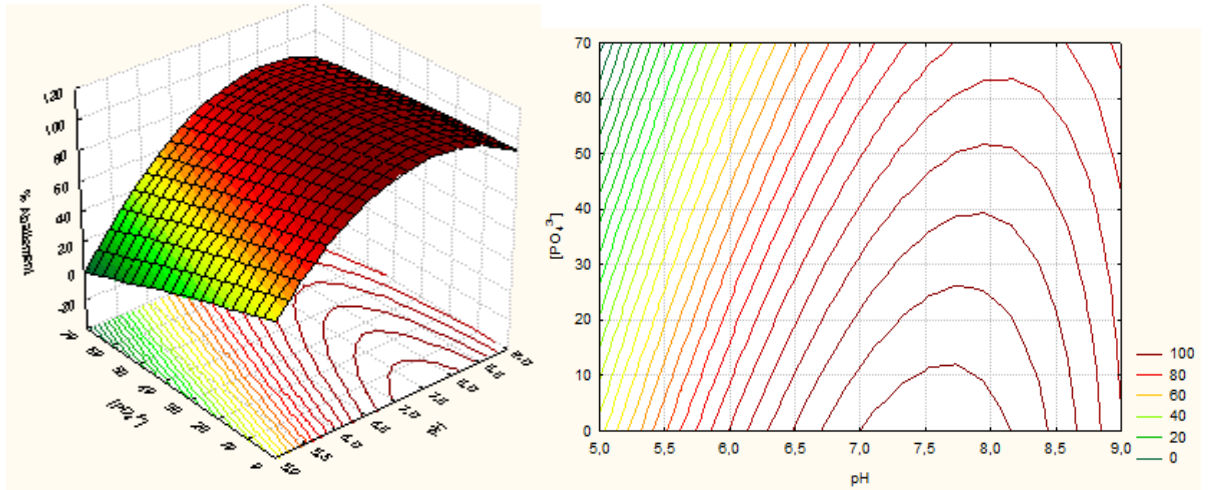
II.1.3. Analyse graphique des résultats :

Les résultats du plan expérimental étudié pour l'abattement des phosphates par coagulation chimique ont permis d'obtenir les surfaces de réponse et les contours illustrés par la figure 33. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de déphosphatation dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le pourcentage d'abattement des phosphates.

(a)



(b)



(c)

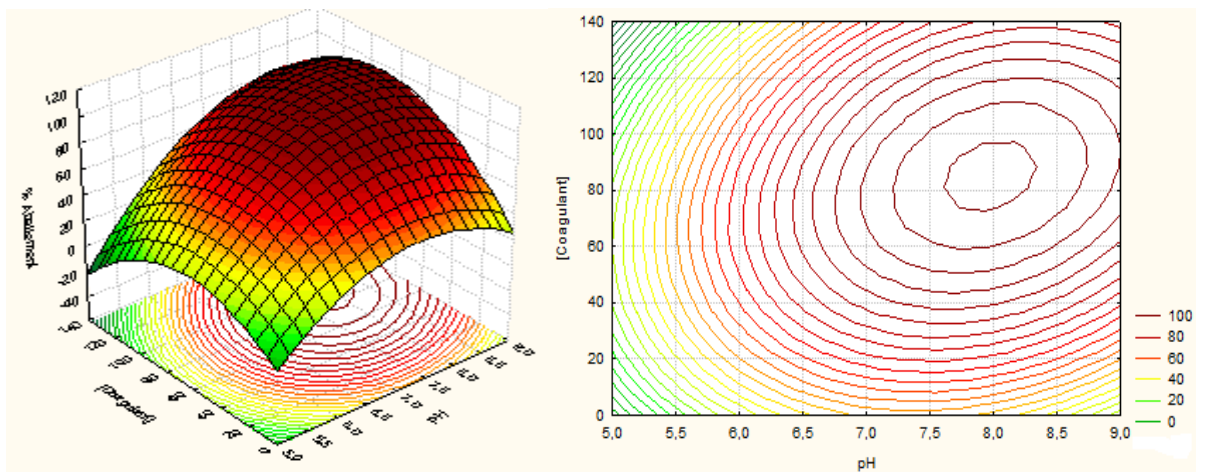


Figure 33: Contours et surfaces des taux d'élimination des phosphates par coagulation chimique.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

(a) : Effet de la concentration initiale des phosphates et de la concentration du coagulant.

(b) : Effet de la concentration initiale des phosphates et du pH.

(c) : Effet de la concentration du coagulant et du pH.

La figure 33 présente les graphes des surfaces de réponses et des contours des pourcentages d'abattement des phosphates par coagulation chimique. La figure 33(a) illustre l'effet de la concentration initiale des phosphates et la dose du coagulant sur le taux d'abattement, la valeur du pH étant fixée au centre du domaine $\text{pH}=7$.

Nous remarquons que pour une concentration élevée en phosphate l'ajout d'une faible dose de coagulant ne suffit pas pour avoir un bon taux d'élimination des phosphates. La même tendance est observée pour l'interaction $[\text{PO}_4^{3-}] \cdot \text{pH}$ ($[\text{Coag}]$ fixée au centre du domaine) figure 33 (b) l'élimination des phosphate est favorisé en milieu neutre a alcalin pour n'importe qu'elle concentration de phosphate.

La figure 33 (c) montre l'évolution du taux d'abattement en fonction de la dose du coagulant et du pH en maintenant la concentration initiale des phosphate eu centre du domaine expérimental, nous remarquons que les meilleurs taux d'abattement sont obtenus dans la partie la plus à droite du domaine.

II.2. L'électrocoagulation :

Afin de déterminer les effets ainsi que l'interaction des variables entre elles sur le taux d'élimination des phosphates par électrocoagulation, un plan central composite à été réalisé en choisissant les paramètres suivants :

- L'intensité de courant.
- Le pH initial de la solution.
- La Concentration en électrolyte (NaCl).
- La Concentration initiale en orthophosphate.
- Le temps de l'électrolyse.

Le tableau 12 représente le plan d'expérimentation ainsi que les taux d'abattement des phosphates obtenus. R étant la réponse étudiée.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau 12: Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par (ECB) obtenus par un plan central composite.

| Expériences | IC (A) | pH | [NaCl](mg/L) | [PO ₄ ³⁻](mg/L) | T(min) | R(%) |
|-------------|--------|------|--------------|--|--------|-------|
| 1 | 0.01 | 6 | 1 | 32.5 | 20 | 78,45 |
| 2 | 0.04 | 4 | 0.5 | 15 | 10 | 84,19 |
| 3 | 0.04 | 4 | 0.5 | 50 | 30 | 83,85 |
| 4 | 0.04 | 4 | 1.5 | 15 | 30 | 98,68 |
| 5 | 0.04 | 4 | 1.5 | 50 | 10 | 67,02 |
| 6 | 0.04 | 8 | 0.5 | 15 | 30 | 98,31 |
| 7 | 0.04 | 8 | 0.5 | 50 | 10 | 84,07 |
| 8 | 0.04 | 8 | 1.5 | 15 | 10 | 85,13 |
| 9 | 0.04 | 8 | 1.5 | 50 | 30 | 90,12 |
| 10 | 0.08 | 2.56 | 1 | 32.5 | 20 | 99,91 |
| 11 | 0.08 | 6 | 0.14 | 32.5 | 20 | 99,83 |
| 12 | 0.08 | 6 | 1 | 2.42 | 20 | 97,42 |
| 13 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 2.81 | 74,45 |
| 14 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 | 98,44 |
| 15 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 | 99,91 |
| 16 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 | 99,74 |
| 17 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 20 | 99,65 |
| 18 | 0.08 | 6 | 1 | 32.5 | 37.19 | 99,57 |
| 19 | 0.08 | 6 | 1 | 62.58 | 20 | 99,86 |
| 20 | 0.08 | 6 | 1.86 | 32.5 | 20 | 99,74 |
| 21 | 0.08 | 9.44 | 1 | 32.5 | 20 | 99,04 |
| 22 | 0.12 | 4 | 0.5 | 15 | 30 | 99,06 |
| 23 | 0.12 | 4 | 0.5 | 50 | 10 | 87,01 |
| 24 | 0.12 | 4 | 1.5 | 15 | 10 | 98,87 |
| 25 | 0.12 | 4 | 1.5 | 50 | 30 | 99,94 |
| 26 | 0.12 | 8 | 0.5 | 15 | 10 | 99,81 |
| 27 | 0.12 | 8 | 0.5 | 50 | 30 | 99,66 |
| | 0.12 | 8 | 1.5 | 15 | 30 | 98,31 |
| 29 | 0.12 | 8 | 1.5 | 50 | 10 | 96,39 |
| 30 | 0.15 | 8 | 1 | 32.5 | 20 | 99,30 |

CHAPITRE III : Résultats et discussion

II.2.1. Analyse mathématique des résultats expérimentaux :

La figure 34 représente le graphe d'adéquation du modèle, le nuage de points représente les valeurs de la réponse R(%) pour chaque ligne du plan d'expériences.

On constate que le nuage de point est presque aligné sur la droite d'adéquation, on considère donc que les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées, de ce fait le modèle à une bonne qualité descriptive dans le domaine étudié.

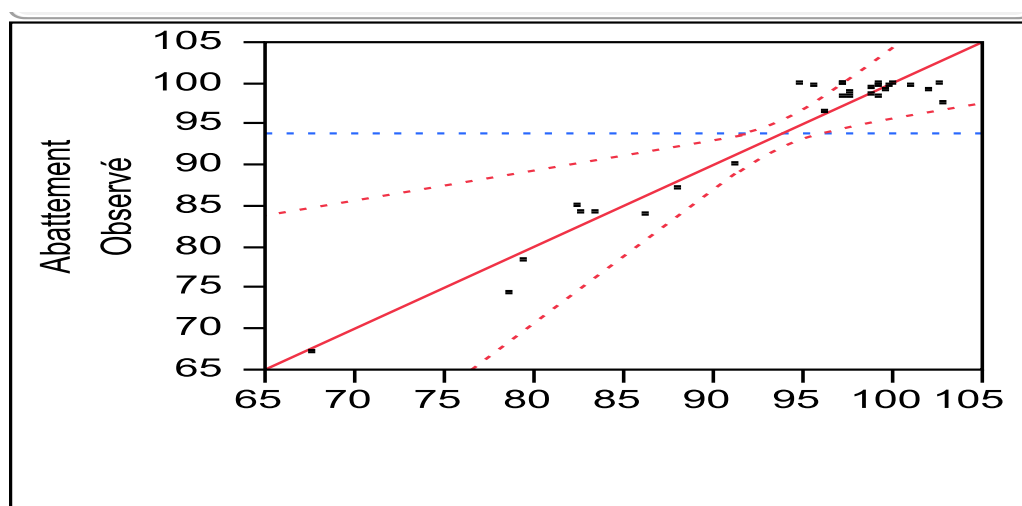


Figure 34: Graphe d'adéquation (ECB).

II.2.2. Analyses statistiques des résultats expérimentaux

II.2.2.1. Validité du modèle pour la réponse :

On présente dans le tableau 13 l'analyse de régression pour le % d'abattement des phosphates par électrocoagulation bipolaire.

Tableau 13: Tableau d'analyse de régression (ECB).

Analyse de la variance

| Source | Degrés de liberté | Somme des carrés | Carré moyen | Rapport F |
|---------|-------------------|------------------|-------------|---------------------|
| Modèle | 20 | 2215,0068 | 110,750 | 6,9288 |
| Résidus | 9 | 143,8571 | 15,984 | Prob. > F |
| Total | 29 | 2358,8639 | | 0,0026 * |

On constate que la valeur de la probabilité F_c est inférieure à 5%, on ajoute à cela les valeurs des coefficients de corrélation $R^2 = 0.93$ et $R^2_{\text{ajusté}} = 0.80$, on peut donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

II.2.2.2. Analyse statistique des coefficients du modèle :

L'analyse statistique des résultats comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard, la t-value et celle de la p-value de (Prob> |t|) de chaque facteur et interaction. Le tableau 14 présente les résultats de l'analyse statistique des résultats expérimentaux.

Tableau 14: Analyse statistique des coefficients (ECB).

| Estimations des coefficients | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------|------------------|---------------------|
| Terme | Estimation | Erreur standard | Rapport t | Prob.> t |
| Constante | 99,29353 | 1,724645 | 57,57 | <,0001 * |
| IC(0,04,0,12) | 5,6378022 | 0,85415 | 6,60 | <,0001 * |
| pH(4,8) | 1,4461975 | 0,85415 | 1,69 | 0,1247 |
| NaCl(0,5,1,5) | -0,075526 | 0,85415 | -0,09 | 0,9315 |
| PO4(15,50) | -2,287016 | 0,85415 | -2,68 | 0,0253 * |
| t(10,30) | 4,9576904 | 0,85415 | 5,80 | 0,0003 * |
| IC*pH | -0,9125 | 0,999504 | -0,91 | 0,3851 |
| IC*NaCl | 1,09 | 0,999504 | 1,09 | 0,3038 |
| pH*NaCl | -1,39375 | 0,999504 | -1,39 | 0,1966 |
| IC*PO4 | 1,7625 | 0,999504 | 1,76 | 0,1117 |
| pH*PO4 | 1,97875 | 0,999504 | 1,98 | 0,0791 |
| NaCl*PO4 | -0,04625 | 0,999504 | -0,05 | 0,9641 |
| IC*t | -2,22875 | 0,999504 | -2,23 | 0,0527 |
| pH*t | -1,465 | 0,999504 | -1,47 | 0,1768 |
| NaCl*t | 0,865 | 0,999504 | 0,87 | 0,4093 |
| PO4*t | 0,795 | 0,999504 | 0,80 | 0,4469 |
| IC*IC | -3,479567 | 0,956869 | -3,64 | 0,0054 * |
| pH*pH | 0,10824 | 0,956869 | 0,11 | 0,9124 |
| NaCl*NaCl | 0,2131665 | 0,956869 | 0,22 | 0,8287 |
| PO4*PO4 | -0,174384 | 0,956869 | -0,18 | 0,8594 |
| t*t | -4,110818 | 0,956869 | -4,30 | 0,0020 * |

Une valeur de t supérieure à 2 ainsi qu'une valeur de probabilité inférieure à 0,05 sont des indices éloquentes qui permettent de conclure que le coefficient, auquel un facteur est associé, a un effet significatif ou pas sur le taux d'abattement des phosphates.

Sachant cela il est possible de constater dans le tableau que les coefficients des facteurs suivant : intensité de courant, le temps de l'électrolyse ainsi que la concentration initiale en phosphate ont un effet significatif. Les coefficients des facteurs restants, ayant des valeurs de t inférieur à 2 et des valeurs de probabilités supérieur à 0.05 peuvent être nuls, ils ne contribuent donc pas à expliquer la variance de la réponse à l'intérieur de la plage étudiée.

De surcroit, il est intéressant de se pencher sur l'exclusion des coefficients de ces facteurs hormis ceux des interactions incluant les facteurs qui ont un coefficient significatif à

CHAPITRE III : Résultats et discussion

savoir : $t^*[\text{Na Cl}]$, $t^*\text{pH}$, $\text{IC}^*[\text{Na Cl}]$, IC^*pH , $[\text{PO}_4^{3-}]^*[\text{Na Cl}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]^*\text{pH}$, et ce dans le but de garder les coefficients de corrélation R^2 et $R_{\text{ajusté}}$ proche de 1.

Il est donc possible de reprendre l'analyse du plan par le logiciel en excluant le deuxième et troisième paramètre à savoir $[\text{NaCl}]$ et pH initial de la solution ainsi que les interactions entre eux. Les résultats des analyses statistiques du nouveau modèle sont présentés dans les tableaux 15 et 16.

Tableau 15: Tableau d'analyse de régression après exclusion des paramètres non influents (ECB).

| Analyse de la variance | | | | |
|------------------------|-------------------|------------------|-------------|---------------------|
| Source | Degrés de liberté | Somme des carrés | Carré moyen | Rapport F |
| Modèle | 15 | 2136,9813 | 142,465 | 8,9891 |
| Résidus | 14 | 221,8827 | 15,849 | Prob. > F |
| Total | 29 | 2358,8639 | | <,0001 * |

D'après le tableau 15 représentant l'analyse de la variance, la valeur de la probabilité F_c est inférieure à 5%, on peut donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse.

L'analyse statistique des coefficients après exclusion des paramètres non influents est représenté sur le tableau 16.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau 16: Analyse statistique des coefficients après exclusion des paramètres non influents (ECB).

| Estimations des coefficients | | | | |
|------------------------------|------------|-----------------|-----------|----------|
| Terme | Estimation | Erreur standard | Rapport t | Prob.> t |
| Constante | 99,528252 | 1,407425 | 70,72 | <,0001 * |
| IC(0,04,0,12) | 5,6378022 | 0,850526 | 6,63 | <,0001 * |
| PO4(15,50) | -2,287016 | 0,850526 | -2,69 | 0,0176 * |
| t(10,30) | 4,9576904 | 0,850526 | 5,83 | <,0001 * |
| IC*pH | -0,9125 | 0,995263 | -0,92 | 0,3747 |
| IC*NaCl | 1,09 | 0,995263 | 1,10 | 0,2919 |
| IC*PO4 | 1,7625 | 0,995263 | 1,77 | 0,0983 |
| pH*PO4 | 1,97875 | 0,995263 | 1,99 | 0,0667 |
| NaCl*PO4 | -0,04625 | 0,995263 | -0,05 | 0,9636 |
| IC*t | -2,22875 | 0,995263 | -2,24 | 0,0419 * |
| pH*t | -1,465 | 0,995263 | -1,47 | 0,1631 |
| NaCl*t | 0,865 | 0,995263 | 0,87 | 0,3994 |
| PO4*t | 0,795 | 0,995263 | 0,80 | 0,4378 |
| IC*IC | -3,479567 | 0,952809 | -3,65 | 0,0026 * |
| PO4*PO4 | -0,174384 | 0,952809 | -0,18 | 0,8574 |
| t*t | -4,110818 | 0,952809 | -4,31 | 0,0007 * |

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats de l'analyse statistique montrent que le coefficient de l'intensité de courant, du temps de l'électrolyse et des interactions IC*[NaCl], IC*[PO4³⁻], pH*[PO4³⁻], [NaCl]*t, [PO4³⁻]*t sont positifs. Par conséquent ces facteurs et interactions influent positivement sur le taux d'abattement des phosphates. La concentration initiale en phosphate et les interactions restantes ont des coefficients négatifs, leurs influence sur le taux d'élimination des phosphates est par conséquent négative.

Les résultats montrent également que les termes linéaires et quadratique de l'intensité de courant et du temps ont des valeurs de probabilité inférieure à 0,05 ce qui conduit à dire que ces facteurs et interactions influent donc de façon significative sur le taux d'abattement des phosphates. La même conclusion est apportée pour le facteur [PO4³⁻] et l'interaction IC*t.

Le classement de ces facteurs et de ces interactions suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est représenté par le graphe de Pareto (figure 35).

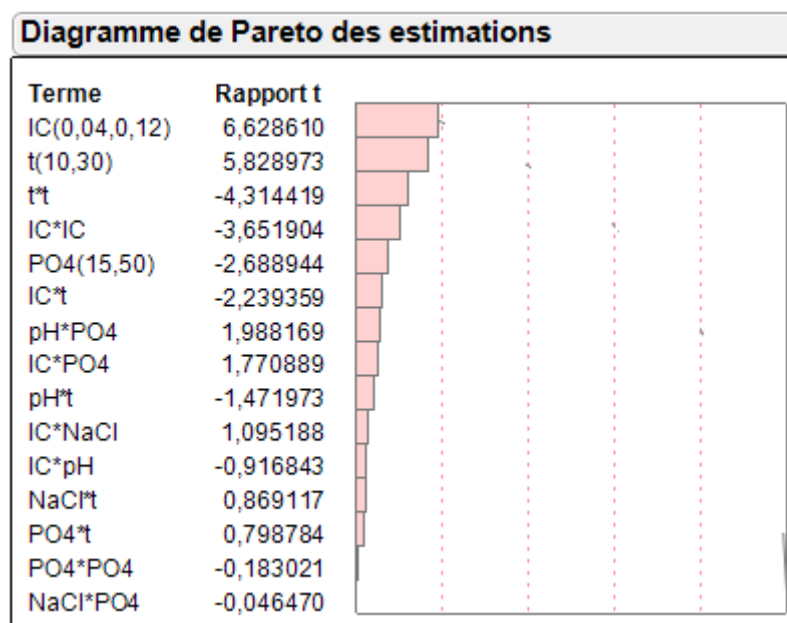


Figure 35: Diagramme de Pareto (ECB).

Le modèle mathématique représentant le taux d'abattement des phosphates (R%) en fonction de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

% d'abattement

$$\begin{aligned}
 &= 99.52 + 5.63X_1 - 2.28X_4 + 4.95X_5 - 0.91X_1X_2 + 1.09X_1X_3 + 1.76X_1X_4 \\
 &+ 1.97X_2X_4 - 0.04X_3X_4 - 2.22X_1X_5 - 1.46X_2X_5 + 0.86X_3X_5 + 0.79X_4X_5 \\
 &- 3.47X_1^2 - 0.17X_4^2 - 4.11X_5^2
 \end{aligned}$$

Les coefficients de corrélation R^2 et $R_{\text{ajusté}}$ sont égaux à 0.91 et 0.81 respectivement. On peut donc dire que le modèle permet de décrire correctement la variation des résultats d'essais pour la réponse.

II.2.3. Analyse graphique des résultats :

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de trois facteurs, IC, $[\text{PO}_4^{3-}]$ et durée de l'électrolyse, l'analyse graphique peut nous servir à étudier les effets de ces trois facteurs deux par deux sur le taux d'abattement des phosphate.

Les effets des facteurs IC, t et concentration initiales en phosphate sur le taux d'abattement des phosphate sont donnés par des graphiques en trois dimensions appelées surfaces de réponses (figure 36).

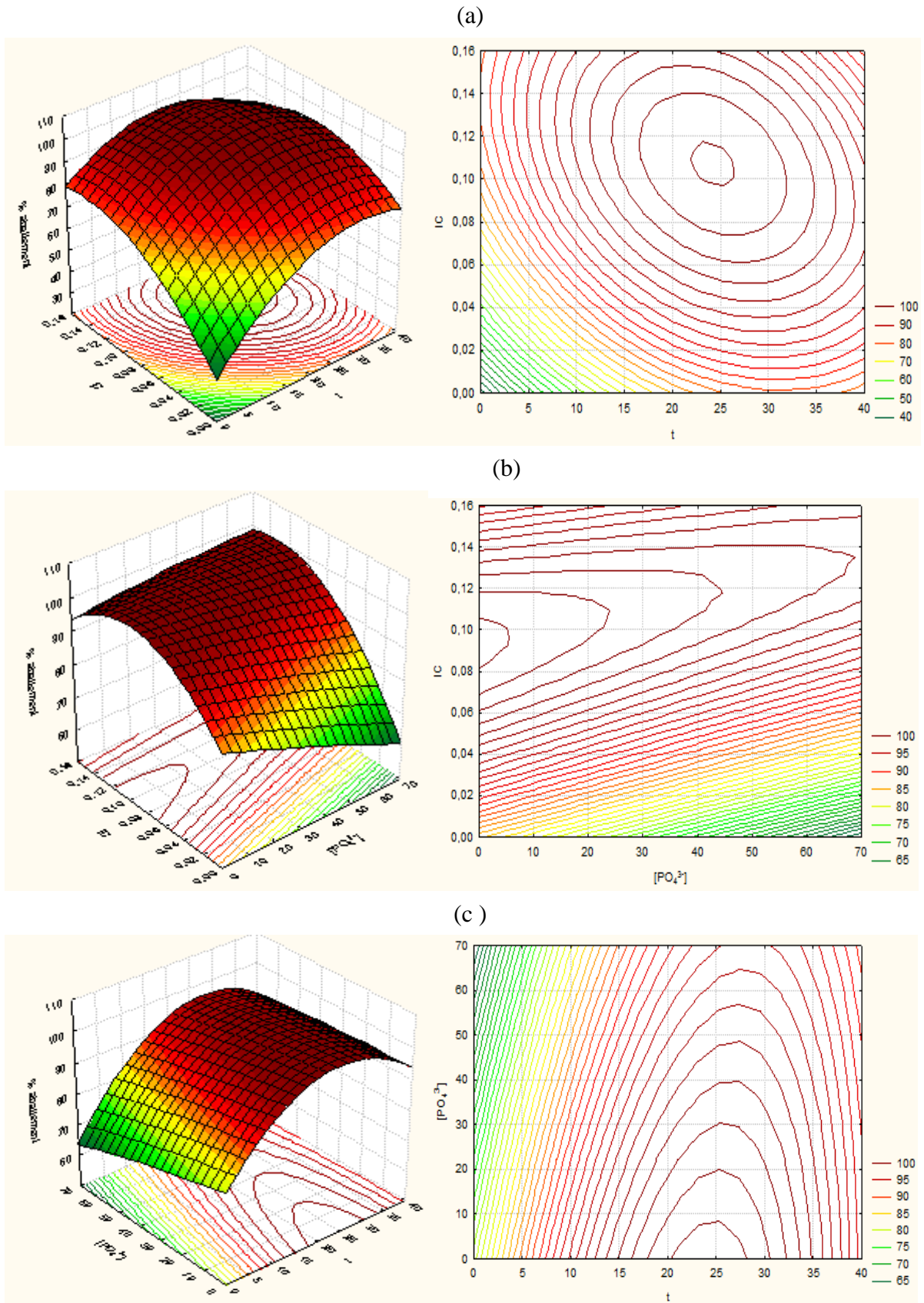


Figure 36: Contours et surfaces des taux d'élimination des phosphates par électrocoagulation.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

- (a) : Effet de l'intensité de courant et du temps de l'électrolyse.
- (b) : Effet de l'intensité de courant et de la concentration initial de phosphate.
- (c) : Effet de la concentration initiale de phosphate et du temps de l'électrolyse.

En observant les figures ci-dessus on constate que le taux d'abattement augmente :

- Quand l'intensité de courant et le temps d'électrolyse augmente.
- Quand la concentration initiale en phosphate est grande une forte intensité de courant et un temps de traitement assez élevé sont souhaitables pour un bon abattement de phosphate.

III. Application à un rejet réel :

Après des essais menés sur des solutions synthétiques, nous avons appliqué les procédés de coagulation chimique ainsi que l'électrocoagulation bipolaire à un effluent phosphaté de l'unité de production de produits laitiers de Colaital située à Birkhadem.

Les caractéristiques de l'effluent utilisé sont représentées sur le tableau 17

Tableau 17: Caractéristique de l'effluent.

| DCO (mg/Ld'O ₂) | Turbidité (NTU) | Phosphate (mg/L) | Nitrites (mg/L) | Nitrates (mg/L) | Ammoniac (mg/L) | Conductivité (mS/cm ²) | pH |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|-----|
| 4524 | 1231 | 15 | 0.53 | 2.39 | 0.129 | 0.2 | 7.2 |

III.1. Coagulation chimique :

Le pH de l'effluent étant évalué à 7 sans ajustement, nous avons fait varier la dose du coagulant de 10 à 50 mg /L d'Al₂SO₄ pour une concentration initiale de phosphate évaluée à 15 mg de P/L. Les résultats des taux d'élimination des phosphates en fonction de la dose du coagulant sont représentés sur la figure 37.

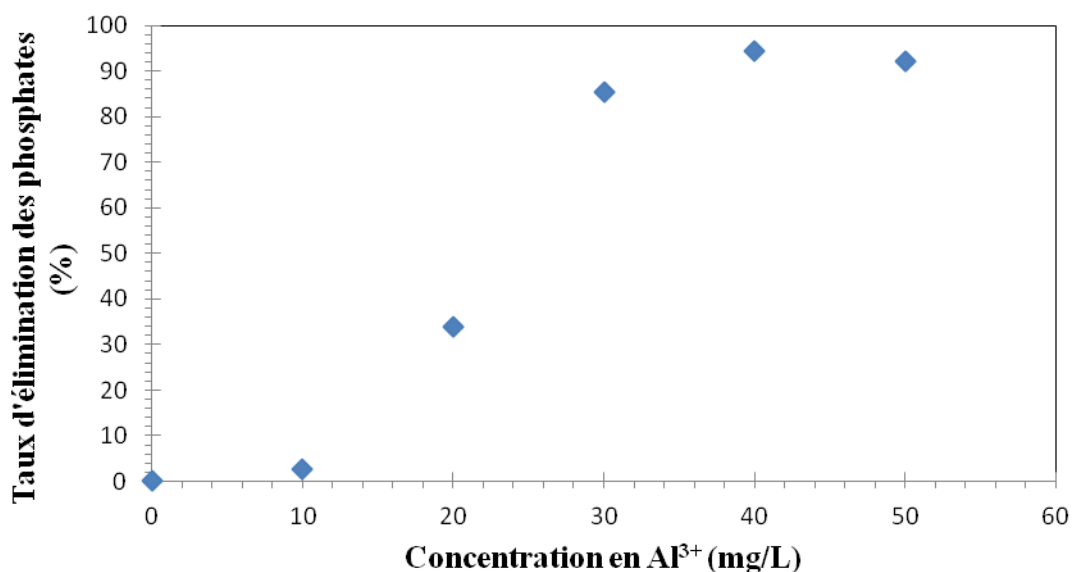


Figure 37: Evaluation du taux d'élimination des phosphates en fonction de la dose du coagulant.

A la lecture du graphe ci-dessus nous constatons que le taux maximal d'élimination des phosphates par coagulation chimique est obtenu à une dose de coagulant équivalente à 40 mg/L de Al^{3+} avec un taux d'abattement de 94.5%.

Pour une même concentration en phosphates, la dose optimale de coagulant est plus élevée pour l'effluent réel par rapport à l'eau synthétique, ceci est dû à la complexité de la composition de l'effluent.

III.2. Electrocoagulation :

Nous avons gardé le pH naturel de l'effluent fixé à 7, la concentration initial en phosphate étant égale à 15 mg de P/L, nous avons suivi la cinétique d'élimination des phosphates par électrocoagulation en fixant l'intensité de courant à 0.10A. La figure 38 présente le taux d'élimination des phosphates en fonction du temps.

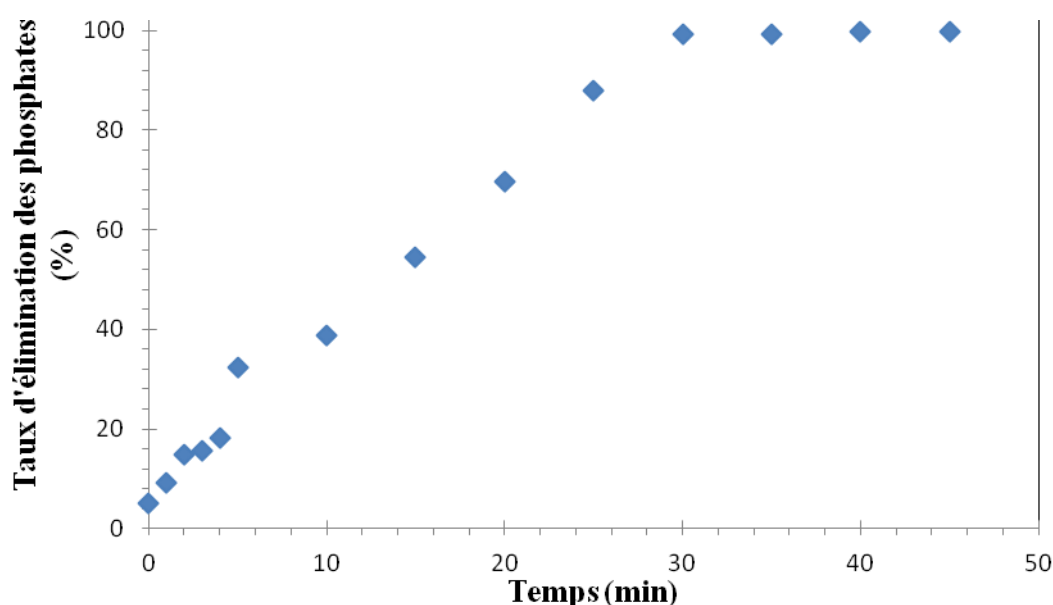


Figure 38: Evaluation du taux d'élimination des phosphates en fonction du temps.

D'après le graphe présenté sur la figure 38 l'évolution du taux d'élimination des phosphate augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier au bout de 30 min de traitement. Ce palier est atteint dans le cas de l'eau synthétique en moins de 10 minutes. Cela est dû à la présence de diverses molécules qui s'éliminent en même temps que les phosphate ce qui ralenti le processus.

III.3. Comparaison de l'efficacité de l'électrocoagulation et de la coagulation chimique:

Nous avons choisi les conditions optimales obtenus par les deux procédés. Un pH de 7 et une dose de coagulant de 40mg/L ont été retenus pour la coagulation chimique. Pour ce qui est de l'électrocoagulation, nous avons opté pour une intensité de courant de 0.10A et un temps de traitement de 30 min.

D'après la figure 39, on remarque que les deux procédés présentent des taux d'élimination de la DCO, de la turbidité ainsi que des phosphates satisfaisant, ces résultats sont accord avec ceux de **Tchamango, (2010)** nous pouvons donc dire que les deux procédés ont les mêmes performances. Néanmoins les valeurs de la DCO restent élevées de l'ordre de 968 mg/L pour la coagulation chimique et 916mg/L pour l'électrocoagulation, un traitement complémentaire est préconisé tels que le traitement biologique.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Néanmoins, en raison des inconvénients que présente la coagulation chimique à savoir l'utilisation de produits chimiques ainsi que la production de grandes quantités de boue, le traitement par électrocoagulation pourrait être plus judicieux.

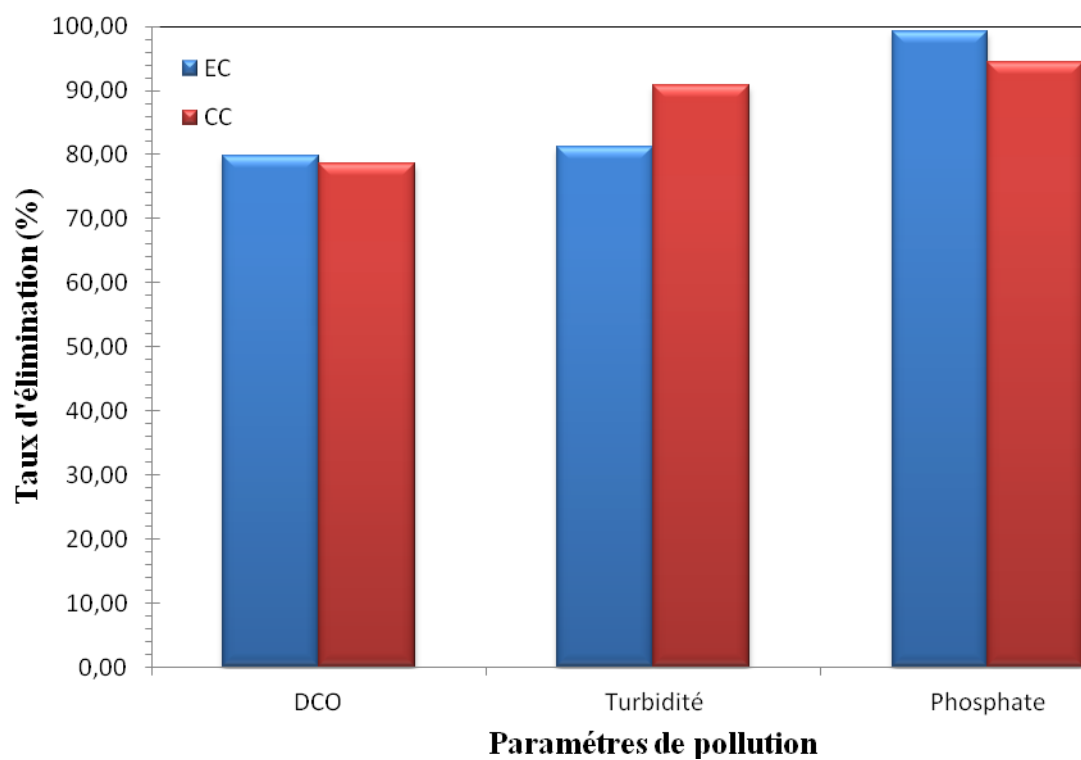


Figure 39: Evolution des taux d'élimination des paramètres de pollution.

Conclusion

Conclusion

Les phosphates rejetés dans l'environnement proviennent, de sources agricoles (engrais) et industrielles, ainsi que les eaux usées urbaines. Ils sont les principaux responsables des phénomènes d'eutrophisation.

Afin de pallier à ce problème, il est nécessaire de développer et optimiser des procédés d'élimination des phosphates des eaux usées avant d'être rejeté dans l'environnement. Parmi les procédés physico-chimiques déjà existants tels que la précipitation, l'adsorption, la filtration sur membranes, le procédé le plus utilisé est la coagulation floculation avec des sels de fer ou d'aluminium. Cependant, l'ajout de réactifs chimiques et la nécessité de dimensionner des bassins de contact de taille importante conduit à s'intéresser à une alternative à ce procédé : l'électrocoagulation, système compact qui consiste à générer in situ les cations à partir de l'électro-dissolution d'anodes métalliques (fer ou aluminium). C'est donc dans ce contexte que nous avons étudié et optimisé les procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation au regard de l'élimination des phosphates.

Pour cela, nous avons suivi l'effet des paramètres suivants sur les taux d'élimination des phosphates par les deux procédés :

- Coagulation chimique : nous avons étudié l'effet du pH initial de la solution, la dose de sulfate d'aluminium utilisé et la charge initial en phosphate.
- Pour l'électrocoagulation en plus du pH et de la concentration initiale en phosphate, l'effet d'autres paramètres propres à l'électrocoagulation ont été étudiés tels que l'intensité de courant, le temps de traitement et la concentration en électrolyte.

A l'issue de ce travail, l'optimisation par méthode systématique a révélé que pour le traitement de l'eau par coagulation chimique, un pH aux alentours de la neutralité est nécessaire pour avoir un bon abattement des phosphates à une dose de coagulant qui augmente avec la charge initiale en phosphate. Au même pH initial de la solution, l'élimination des phosphates par électrocoagulation a donné des taux d'abattement satisfaisant avec une intensité de courant de 0.10A au bout de 10 min de traitement. L'ajout de sel était nécessaire pour une bonne conductivité de l'eau a traitée.

Une optimisation des deux procédés par plans d'expériences a été réalisée, nous avons obtenu deux modèles exprimant le taux d'élimination des phosphates en fonction des facteurs et interaction.

Conclusion

- Traitement par coagulation chimique :

$$R (\%) (CC) = 99.52 + 5.63X_1 - 2.28X_4 + 4.95X_5 - 0.91X_1X_2 + 1.09X_1X_3 + 1.76X_1X_4 \\ + 1.97X_2X_4 - 0.04X_3X_4 - 2.22X_1X_5 - 1.46X_2X_5 + 0.86X_3X_5 + 0.79X_4X_5 \\ - 3.47X_1^2 - 0.17X_4^2 - 4.11X_5^2$$

Avec le domaine de validité suivant :

$$3.08\text{mg/L} < [\text{PO}_4^{3-}] < 61.93\text{mg/L}$$

$$5.31 < \text{pH} < 8.68$$

$$6.13\text{mg/L} < [\text{Coagulant}] < 123.86\text{mg/L}$$

- Traitement par électrocoagulation:

$$R(\%)(EC) = 99.52 + 5.63X_1 - 2.28X_4 + 4.95X_5 - 0.91X_1X_2 + 1.09X_1X_3 + 1.76X_1X_4 \\ + 1.97X_2X_4 - 0.04X_3X_4 - 2.22X_1X_5 - 1.46X_2X_5 + 0.86X_3X_5 + 0.79X_4X_5 \\ - 3.47X_1^2 - 0.17X_4^2 - 4.11X_5^2$$

Avec le domaine de validité suivant :

$$0.01\text{A} < A < 0.51\text{A}$$

$$2.56 < \text{pH} < 9.43$$

$$0.14\text{g/L} < [\text{NaCl}] < 1.86\text{g/L}$$

$$2.42\text{mg/L} < [\text{PO}_4^{3-}] < 62.52\text{mg/L}$$

$$2.81\text{min} < t < 37.19\text{min}$$

Les performances des deux procédés obtenus lors du traitement du rejet réel sont similaires, néanmoins le choix de l'électrocoagulation est plus judicieux en raison des avantages quelle présente par rapport a la coagulation chimique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- Adhoum, N., Monser, L. (2004). Decoloration and removal of phenolic compounds from olive mill wastewaters by electrocoagulation. *Chemical engineering process*. 43. 1281–1287.
- Akay, G., Keskinler, B., Cakici, A., Danis, U. (1998). Phosphate removal from water by red mud using cross flow microfiltration. *Water Res* 32. 717–726
- Amirtharajah, A., O'Mella, C.R. (1990). Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. Chapitre 4, *Water quality and Treatment: a Handbook of community Water Supplies*. A WWA. 4th edition, 269-365.
- Arslan, I., Kabdaşlı, I., Hanbaba, D., Kuybu, E. (2008). Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 150. 166-173
- Bayramoglu, M., Eyvaz, M., Kobyas, M. (2006). Traitement of textile wastewater by electrocoagulation economical evaluation, *Chemical Engineering journal* 128.155-161.
- Bayramoglu, M., Kobyas, M., Eyvaz, M., Senturk, E. (2006). Technical and economic analysis of Electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 51 404–408.
- Bektas, N., Akbulut, H., Inan, H., Dimoglo, A. (2004). Removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation. *J Hazard Mater* 106 B.101–5.
- Boisvert, J.P., To, T.C., Berrak, A., Jolicoeur, C. (1997). Phosphate adsorption in flocculation processes of aluminium sulphate and poly- aluminium silicate sulphate. *Water Research* 31. 1939–1946.
- Box G.E.P., Wilson K.B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions.
- Can O.T., Kobyas, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M. (2006). Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62. 181-187.
- Canizares, P., Martinez, F., Carmona, M., Lobato, J., Rodrigo, M.A. (2005). Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44. 8171-8177.
- Chen, X., Chen, G. & Yue, P.L. (2000). Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126. 858-863.

- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol* 19. 65–76.
- Ching-Yao, H., Shang-Lien, L., Wen-Hui, K. (2006). Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials* 145. 180–185.
- Clark, T., Stephenson, T., Pearce, P.A. (1997). Comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A*, 211, *Water Res.* 31 (10) 2557
- De Haas D.W., Wentzel, M.C and G.A. Ekama. (2000). The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 1: Literature review, *Water SA* 26. 439–452.
- De-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer. *Water Res.* 38 (19). 4222– 4246.
- Desjardins., R. (1997). *Traitement des eaux*. Éd. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.
- Dodge Y. et V. Rousson, *Analyse de régression appliquée*, Dunod.
- Donini, J.C, Kan, J., Szykarczuk, J., Hassan, T.A., Kar, K.L. (1994). The Operating Cost of Electrocoagulation. *Can. Jou. Chem. Eng.* 72. 1007.
- Drogui, P., Asselin, M., Brar S.K., Benmoussa, H., Blais, J.F. (2007). Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology* 61. 301-310.
- Duan, J., Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts, *Adv. Colloid Interface* 100–102. 475–502.
- Durrant A. E., Scrimshaw M. D., Stratful I., Lester J. N. (1999). Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the Phosphate Industry. *Journal of Environmental Technology*, 20.749-758.
- Essadki A.H., Bennajah, M., Gourich, B., Vial, Ch., Azzi, M., Delmas, H. (2007) Electro- coagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study. *Chem. Eng. Process.* 47 1211–1223
- Fytianos K., Voudrias, E., Raikos, N. (1996). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environ. Pollut.* 101. 123–130.
- Fytianos, K., Raiko, N., Voudrias, E. *Environ. Pollut.* 101 23.

- Georgantas, D.A., Grigoropoulou, H.P. (2007). Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 315:70–79.
- GHOSH, D., MEDHI, C.R. & PURKAIT, M.K. (2008). Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere* 73. 1393-1400.
- Ghosh, D., Solanki, H., Purkait, M.K. (2008). Removal of Fe(II) from tapwater by electro- coagulation technique. *J. Hazard. Mater.* 155. 135–143.
- Golder, A. K., Samanta, A.N., & Ray, S. (2006). 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., Chanda, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., 2007. Removal of Cr(VI) from aqueous solution: Electrocoagulation vs chemical coagulation. *Sep. Sci. Technol.* 42. 2177-2193.
- Goldshmid T., Rubin A. J. (1988). Determination of soluble species and precipitates of aluminum phosphate. *Sep. Sci. Technol.* 23. 2269-2291.
- Goupy, J., Creighton, L. (2006). Introduction aux plans d'expériences. 3^{ème} édition.
- Gregor J.E., C.J. Nokes, E. Fenton. *Water Res.* 31 (1997) 2949.
- Grubb, D.G., Guimaraes, M.S., Valencia, R. (2000). Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *J. Hazard. Mater.* 76. 217– 236.
- Harif, T., Adin, A. (2007). Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension. *Water Research* 41. 2951-2961.
- Harrison, R.M. (1996). Pollution: Causes, Effects and Control., ed., 3rd ed., The Royal Society of Chemistry, London.
- Hauser B.A., Practical Manual of Wastewater Chemistry, Chelsea, Michigan, Ann Arbor, 1996. 135p.
- Hector A., Castillas, M., David, L., Jewel, A., Gomes, A.G., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.* 204-211.
- Heidmann, I., Wolfgang, C. (2008). Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 152. 934-941

- Henze M., Harremoës, P., Cour Jansen, J., Arvin, E. (2002). Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd edn., Springer, Berlin, DE.
- Hiemstra, W.H. Riemsdijk, J. (1999). [Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal Hydroxides](#). *Colloid Interface Sci.* 210 (1). 182-193.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Wark M., Mitchell, C.A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A* 211. 233-248.
- Hosni K., Ben Moussa, S., Ben Amor, M. (2007). Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition. *Desalination* 206. 279–285.
- Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. (2003). [Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation \(EC\) process using aluminum electrodes](#). *Wat. Res.* 37. 4513-4523.
- Irdemez, S., Demircioglu, N., Yildiz, Y.S. (2006). The effects of pH on phosphorus removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *J.Hazard. Mater.* 137 (2). 1231–1235.
- Jiang J.Q., Graham, N.J.D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation a review. *Water SA* 24 (3). 237–244.
- Katz, I, Carlos, G., Dosoretz. (2008). Desalination of domestic wastewater effluents: phosphate removal as pretreatment. *Desalination* 222. 230–242.
- Khemis M., Leclerc, J.P., Tanguy, G., Valentin, G., Lapique, F. (2006) Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model. *Chem. Eng. Sci.* 61. 3602–3609.
- Khuri and M. Conlon. Simultaneous Optimization of Multiple Responses Represented by l'association Expérimentique (partie III), n° ISBN : 2-952512-60-4, 2005
- 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.
- Kim, H., Kim, D.J., Koo, J.H., Park, J.G., Jang, Y.C. (2007). Distribution and mobility of chromium, copper and arsenic in soils collected near CCA-treated wood structures in Korea. *Science of the Total Environment.* 374, 273-281

- Kobya, M., Can, O.T., Bayromoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*.100. 78-163,
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K., Mahajan, S.P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55 (9). 1245-1252
- Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernández, F.J., Rodrigo, M.A. (2011). Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172. 137– 143
- Lakshmanan, D., Clifford, D., SAMANTA, G. (2008). Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium. *Journal of American Water Works Association* 100.76-88.
- Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G. (2010). Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. *Water Res* 44. 5641-5652.
- Lewandowski, R. (1977). L'ecoflot ou electro-coagulo-flottation (procédé epap-lewan). *La Tribune du Cébédéau* 24. 351-363.
- Lijklema L. (1980) Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 14. 537-541.
- Louvet F., Delplanque, L. (2004). Design of Experiments: the french touch, Témoignage de Myers R. and D. Montgomery. Response Surface Methodology, Process and Product n° ISBN : 2-10-048659-4,
- Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Bariou, B. (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.* 32. 1604–1612.
- Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, R.W.J., Kukunoor, N.S., Waits, W.H.I., Clayfield, E.J. (1995). Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids Surf* 104. 101-109.
- Maurer M. and M. Boller. (1999). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Sci. Technol.*, 39. 147-163.
- Merzouk B., Gourich , B., Madani , K., Vial d, Ch., Sekki, A. (2011.) Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination* 272. 246–253.

- Merzouk, B., Gourich, B., Sskki, A., Madani, K., Chibane, M. (2008). Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation
- Mollah M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 114. 199–210.
- Mollah, M.Y.A., Schnnakh, R., Parga, J.R., Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC) – science and applications. *Journal of Hazardous Materials B*84. 29-41.
- Mouedhen, G., Feki, M., De Petris Wery, M., Ayedi, H.F. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater.* 150. 124– 135.
- Muruganathan M., Raju, G.B., Prabhakar, S. (2004). Removal of sulphide, sulphate and sulphite ions by électrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B* 109. 37-44.
- Ofir E., Orenb , Y., Adina, A. (2007). Comparing pretreatment by iron of electro-flocculation and chemical flocculation. *Desalination* 204. 87–93.
- Omoike A.I., Vanloon, G.W. (1999). Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment. *Water Res.* 33. 3617–3627.
- Ozacar M. (2003) Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. *Chemosphere* 51. 321–327.
- Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D. (2005). Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering and Technology* 28. 605-612.
- Persin,F., Pouet, M. F., Rumeau, M. (1989). Intensive treatment by electrocoagulation flocculation- tangential flow microfiltration in areas of high seasonal population. *Wat. Science. Tech* 25. 247-253.
- Petoruis, W.A., Johannes, W.G., Lempert, G.G. (1991). Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement. *Water SA*, 17. 133-138.
- Picard, T. (2000). Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat d'Université Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G. (1997). *Electrochemistry and the Environment* Academic Press, San Diego, (776 pp). ISBN 0125762607.
- Ramaweera, H., Fetting, J., Odegaard, H. (1992). Particle and phosphate removal mechanisms with prepolymerized coagulants. In Proceedings of the 5th International

Gothenberg Symposium on Chemical Treatment, pp. 3-18, Springer-Verlag, New York..

- Roterud, O., Smoczynski, L. (1986). Phosphorus removal from water by means of electrolysis. *Water Research* 20. 667-669.
- Rubach, S., Saur, I.F. (1997). Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtr. Sep.* 34 (8). 877–882.
- Şengil, A., özacar, M. (2006). Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1197-1205.
- Shafaei, A., Pajootan, E., Nikazar, M., Arami, M. (2011). Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Desalination* 279. 121-126.
- Shen F., Chen, X., Gao, P., Chen, G. (2003). Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Che. Eng. Sci.*, 58. 987.
- Sincero, G.A. *Physical-chemical Treatment of Water and Wastewater*, CRC.
- Sincero, G.A. (2003). *Physical-chemical Treatment of Water and Wastewater*, CRC Press, Boca Raton, Florida. 832 p.
- Sommariva, C., Converti, A., Borghi, M.D. (1996). Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions. *Desalination*. 255–260.
- Tchamango, S., Charles, P., Ngameni, E., Hadjiev, D., Darchen, A. (2010). Science of the Total Environment Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment* 408. 947-952.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., McGraw-Hill. (1991). Wastewater Engineering technique: A case study. *Journal of Hazardous Materials* 164. 215-222.
- Tezcan, Ü., Koparal, A., Ülker, S., Öğütveren, B. (2009). Hybrid processes for the treatment of cattle-slaughterhouse wastewater using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 164. 580-586
- Ugurlu A., Salman, B. (1998). [Phosphorus removal by fly ash.](#) *Environ. Int.* 24. 911-918.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., Sozhan, G. (2009). Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials* 164. 1480–1486.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., Sozhan., G. (2009). Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *J. Hazard. Mater.* 164. 1480–1486.

- Wang, D.W., Sun, Y., Xu, H., Tang, J. Gregory. (2004). Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 243.1–10.
- Yang C.L. (2007). Electrochemical coagulation for oily water demulsification. *Sep. Purif. Technol.* 54. 388–395.
- Yang, C.L., Dluhy, R, (2002). Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride desorption. *J. Hazard. Mater* 94. 239.
- Yilmaz, A E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M., Keskinler, B. (2005). The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *J Hazard Mater* 125. 160-5.
- Yldiz, Y. S., Koporal, A. S., Keskinler, B. (2007). Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, in press.
- Yousuf, M., Mollah, A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, L. (2001). Electrocoagulation (EC), science and applications. *J. Hazard. Mater* 84. 29-41.
- Zongo, I. (2009). Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation. Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des industries chimiques. Laboratoire des sciences du génie chimique.

Annexe

Détermination des phosphates (PO_4^{3-}) : (ISO N° 6878)

Principe :

Formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. Réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm.

Appareil :

Spectrophotomètre UV- Visible

Réactifs :

1. Réactif Mixte :

Heptamolybdate d'ammonium 13 g.

Eau distillée 100 ml.

Tartrate d'antimoine 0.35 g.

Eau distillée 100 ml.

Acide sulfurique pur 150 ml

Eau distillée 150 ml.

Melanger les trois solution, conserver le reactif dans un flacon brun.

2. Acide ascorbique à 10 % :

Acide ascorbique.....10g.

Eau distillée100ml.

Mode opératoire :

-Prendre 40 ml d'eau à analyser.

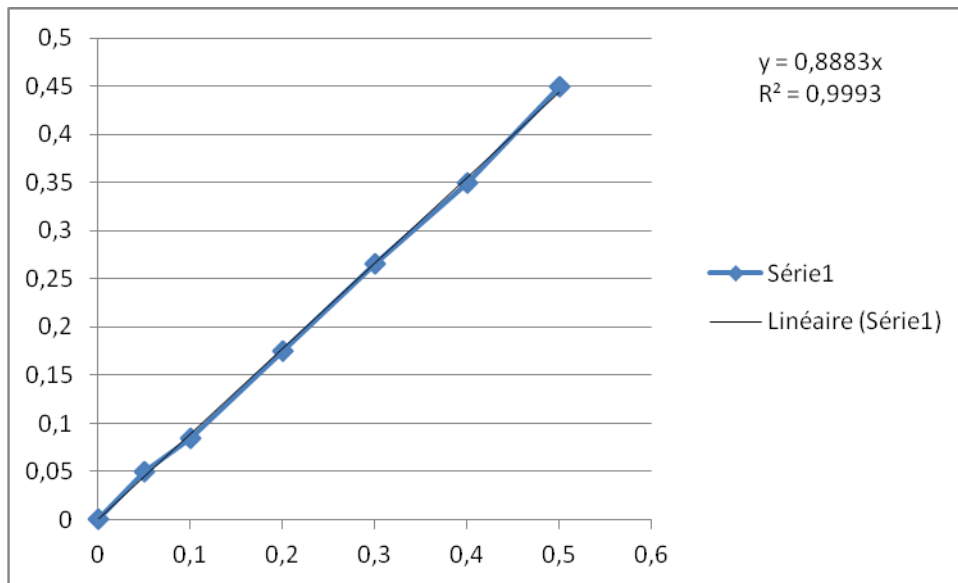
-Ajouter 1 ml acide ascorbique

-Ajouter 2 ml du réactif mixte.

-Attendre 10 mn le développement de la couleur bleue.

-Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.

-La teneur en phosphates est déduite du graphe d'étalonnage



Courbe d'étalonnage PO_4^{3-}

Dosage des ions ammonium : La méthode de NESSLER

Le réactif de NESSLER (iodo-mercure de potassium alcalin) en présence d'ammoniaque est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage colorimétrique des ions ammonium (NH_4^+).

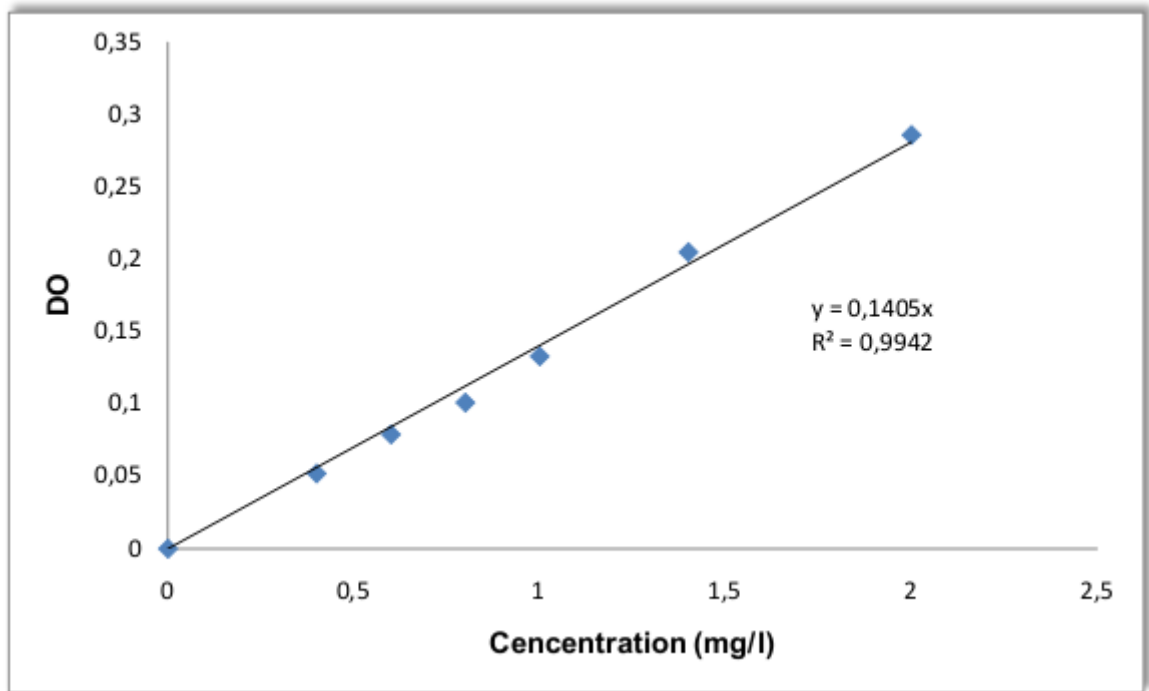
Mode opératoire :

Verser à 5mL d'échantillon à doser (convenablement dilué), 0,1 mL de réactif de NESSLER.

Décaler l'ajout du réactif 1mn par tube. Laisser incuber à température ambiante pendant 10minutes après l'ajout du réactif de NESSLER. Lire la DO à 420nm.

Enfin, déduire de la courbe d'étalonnage dont la gamme de concentration est de 0 à 2 ppm en

NH_4^+ , la teneur en azote ammoniacal présente de l'échantillon.



Courbe d'étalonnage NH_4^+

Dosage des chlorures : La méthode de MOHR

Selon la méthode de MOHR : (Norme AFNOR NF T 90 014). On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4,79 g/l.
- Solution de chromate de potassium à 50 g/l.

Mode opératoire :

- Essai à blanc : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0,1 ml de solution chromate de potassium.
- Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.

La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion Cl⁻/l, suivant l'expression :

$$[(v - b) \times 1000] / (V \times K)$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

V : volume de la prise d'essai (10 ml)

K : facteur dépendant de la dilution

المخلص:

يهدف هذا العمل الى دراسة فعالية تقنيتين تستعملان لإزالة الفوسفات من المياه. و لهذا الغرض قمنا بتحسين كلا من التخثر الكيميائي باستعمال كبريتات الألمنيوم و كذا التخثر الكهربائي ثنائي القطب باستعمال أقطاب من الألمنيوم. تبين النتائج المتحصل عليها أن كلا التقنيتين تملك نفس الامكانيات في ازالة الفوسفات بنسب تصل الى 100 بالمئة في الظروف المثلى.

كما سمحت نمذجة كلا التقنيتين بالتخطيط للتجارب بالحصول على نموذجين ذوا معامل ترابط يساوي 0.88 للتخثر الكيميائي و 0.91 للتخثر الكهربائي.

الكلمات المفتاحية: التخثر الكيميائي- التخثر الكهربائي- الفوسفات- التخطيط للتجارب.

Résumé :

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité de deux procédés sur l'élimination des phosphates des eaux. La coagulation chimique (CC) à l'aide de sulfate d'aluminium et l'électrocoagulation bipolaire (ECB) à l'aide d'électrodes d'aluminium, ont été optimisés pour l'élimination des phosphates.

Les résultats obtenus montrent que les deux procédés ont la même performance sur l'élimination des phosphate avec des taux d'abattement allant jusqu'à 100% à des conditions optimales

L'optimisation de ces deux procédés par plans d'expériences nous a permis de construire deux modèles avec un R^2 de 0.88 pour la coagulation chimique et de 0.91 pour l'électrocoagulation.

Mot clés : Coagulation chimique, électrocoagulation, phosphate, plans d'expériences, surface de réponse, eutrophisation.

Abstract :

Our investigation is to study the effectiveness of two methods of removing phosphates from water. Chemical coagulation (CC) with the aid of aluminum sulphate and bipolar electrocoagulation (ECB) with aluminum electrodes were optimized for the removal of phosphates.

The results show that both methods have the same performance on the elimination of phosphate with rates of up to 100% reduction in optimal conditions. The optimization of these two methods by design of experiments allowed us to construct two models with an R^2 of 0.88 for chemical coagulation and 0.91 for electrocoagulation.

Keywords: Chemical coagulation, electrocoagulation, phosphate, design experiments, response of surface, eutrophisation.

