

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



École Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Mémoire de Master
en Génie de l'Environnement

Thème

*Application des plans d'expériences pour la
modélisation du traitement par EC des eaux de mer
polluées à la Rhodamine B*

Présenté par :

M^{elle} BOUBEGRA DAHBIA

Soutenu le : 01/10/2015 devant le jury suivant :

| | | | |
|--------------|----------------|-------------------|------|
| Président : | Mr M. DROUCHE | Professeur | ENP |
| Promoteurs : | Mr N. MAMERI | Professeur | ENP |
| | Mme A. BAKALEM | Maitre assistante | UMBB |
| Examineur: | Mr. MAZIGHI | Chargé de cours | ENP |

Promotion 2015

Dédicace

*Au nom du Dieu le clément et le
miséricordieux louange à ALLAH le tout
puissant.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de
respect, reconnaissance et de
remerciement :*

A mes chers parents

A mes frères : Ali & Omar

A mes sœurs : Hakima, Siham & Yamina

A mes deux petites nièces :

Thiziri & Thanina

À tous mes amis

Remerciements

Avant tout, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force de pouvoir accomplir ce travail.

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire des biotechnologies environnementales de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

En premier, j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur N. MAMERI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Ma plus grande gratitude va à Madame A. BAKALEM_DJEMAI, Maitre Assistante à l'Université M'hamed Bouguerra de Boumerdès, pour son soutien, sa patience, la confiance qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur M. DROUCHE, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Que Monsieur MAZIGHI, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier Melle L. BENSADALLAH et Mme B. BAAZIZ pour leurs aides inestimables de la réalisation de ce travail.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous les enseignants et doctorants du laboratoire des biotechnologies environnementales de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui m'ont aidée lors de mes expériences, ainsi qu'à Madame H. BOUAM secrétaire du département.

Je tiens, également, à remercier mes camarades de classe pour leurs aides et à toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Liste des figures :

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Domaine d'un facteur | 17 |
| Figure III.2 : Représentation du domaine d'étude pour $k=2$ | 18 |
| Figure III.3 : Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental..... | 20 |
| Figure III.4 : Domaine expérimental du plan 2^3 | 20 |
| Figure III.5 : Plan factoriel sans et avec interaction..... | 23 |
| Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental de l'électrocoagulation..... | 30 |
| Figure IV.2 : Structure chimique de la Rhodamine B..... | 31 |
| Figure V.1 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées..... | 38 |
| Figure V.2 : Diagramme de Pareto..... | 40 |
| Figure V.3 : Profil des interactions de premier ordre entre les deux facteurs..... | 41 |
| Figure V.4 : Diagramme d'Henry..... | 42 |
| Figure V.5 : Forme de la fonction de désirabilité..... | 43 |
| Figure V.6 : La fonction de désirabilité du modèle..... | 43 |
| Figure V.7 : Evolution du taux d'élimination de la Rhodamine B($I= 0.75A$, $C_0= 75mg.l^{-1}$)..... | 44 |

Liste des tableaux :

| | |
|---|----|
| Tableau III.1: Plan factoriel complet (3facteurs, 2 niveaux)..... | 21 |
| Tableau III.2 : Analyse de la variance (ANOVA)..... | 25 |
| Tableau IV.1 : Propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B..... | 32 |
| Tableau IV.2 : Plan des expériences effectuées..... | 34 |
| Tableau V.1 : Limite de variation des facteurs..... | 36 |
| Tableau V.2 : Les essais effectués et résultats expérimentaux..... | 37 |
| Tableau V.3 : Estimation des coefficients du modèle..... | 38 |
| Tableau V.4 : Valeurs des réponses expérimentales et modélisées..... | 39 |
| Tableau V.5 : Tableau d'ANOVA..... | 40 |

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Partie Bibliographique

Chapitre I : Pollution des eaux

| | |
|---|---|
| Introduction..... | 4 |
| I.1. Définition..... | 4 |
| I.2. Origine de la pollution des eaux..... | 4 |
| I.2.1. Pollution urbaine..... | 4 |
| I.2.2. Pollution industrielle..... | 4 |
| I.2.3. Pollution agricole..... | 5 |
| I.3. Pollution colorée des eaux..... | 5 |
| I.3.1. Matières colorantes..... | 5 |
| I.3.2. Effet sur l'environnement..... | 5 |
| I.3.3. Effet sur la santé humaine..... | 6 |
| II.4. Procédés de traitement des colorants..... | 7 |
| II.4.1. Procédés physico-chimiques..... | 7 |
| L'adsorption..... | 7 |
| Les procédés membranaires..... | 8 |
| coagulation-floculation..... | 8 |
| II.4.2. Procédés chimiques..... | 8 |
| Procédés d'oxydation classique..... | 9 |
| Procédés d'oxydation avancée POA..... | 9 |

Chapitre II : L'électrocoagulation

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 11 |
| II.1. Définition de l'EC..... | 11 |
| II.2. Principe de l'EC..... | 11 |
| II.3. Les réactions mises en jeu..... | 11 |
| II.3.1. Les réactions chimiques et physico-chimiques..... | 11 |
| II.3.2. Les réactions électrochimiques..... | 12 |
| Les réactions à l'anode..... | 12 |
| Les réactions à la cathode..... | 12 |
| Réaction dans l'électrolyte..... | 13 |

| | |
|---|----|
| II.4. Avantages et inconvénients de l'EC..... | 14 |
| II.4.1. Avantages | 14 |
| II.4.2. Inconvénients | 14 |

Chapitre III : Les plans d'expériences

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 16 |
| III.1. Contextes d'application des plans d'expériences | 16 |
| III.2. Notions de base des plans d'expériences | 17 |
| III.2.1. Expérience | 17 |
| III.2.2. Facteur..... | 17 |
| III.2.3. Réponse..... | 17 |
| III.2.4. Domaine expérimental (domaine d'étude)..... | 17 |
| III.2.5. Interaction | 18 |
| III.2.6. Variables centrées réduites..... | 18 |
| III.3. Les plans factoriels complets..... | 19 |
| III.3.1. Construction des plans factoriels complets | 19 |
| III.3.2. Matrice d'expériences..... | 19 |
| III.3.3. Le modèle mathématique | 21 |
| ➤ Modèle sans interaction..... | 22 |
| ➤ Modèle avec interaction | 22 |
| III.3.4. Tests de significativité des effets et validation du modèle | 23 |
| ❖ La qualité d'ajustement des résultats | 23 |
| ❖ Réalisation du test de significativité des effets Test de Student..... | 24 |
| ❖ Analyse de la variance et validation du modèle linéaire Test de Fisher | 25 |
| III.3.5. Avantages d'un plan factoriel complet | 26 |

Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériel & Méthodes

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 29 |
| IV.1. Matériel..... | 29 |
| IV.1.1. Dispositif expérimental de l'EC | 29 |
| IV.1.2. Les effluents et les produits utilisés..... | 31 |
| IV.1.3. Le colorant..... | 31 |
| ❖ Propriétés physiques et chimiques | 32 |
| ❖ Domaines d'application..... | 32 |

| | |
|---|----|
| IV.2. Méthodes | 33 |
| IV.2.1. Le protocole expérimental | 33 |
| IV.2.2. Méthodes d'analyses | 34 |

Chapitre V : Résultats & Discussion

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 36 |
| V.1 Plan d'expérience et modélisation..... | 36 |
| V.1.1. Construction de la matrice d'expérience | 36 |
| ➤ Estimation des coefficients | 38 |
| ➤ Expression du modèle | 38 |
| ➤ Courbe de régression | 38 |
| ➤ Coefficient de détermination | 39 |
| ➤ La significativité des coefficients du modèle postulé..... | 39 |
| ➤ Test de Fisher (Analyse de la variance) | 40 |
| ➤ Profileur des interactions | 41 |
| ➤ Analyse statistique du modèle (la droite de Henry)..... | 41 |
| ➤ La fonction de Désirabilité..... | 42 |
| ➤ Essai confirmatif de la validité du modèle postulé | 44 |
| Conclusion et perspectives..... | 49 |
| Références bibliographiques..... | 51 |
| Annexes..... | 57 |

Introduction générale

Introduction générale

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Cependant, la raréfaction de cette ressource, la dégradation des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes actuellement.

La demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation des différents secteurs, l'agriculture, l'industrie et des secteurs domestiques.

La majeure origine de pollution des eaux est liée aux activités humaines qui se représentent par des rejets des matières chimiques polluantes dans les cours d'eau.

Pour faire face à cet enjeu, des alternatives pour satisfaire les demandes en eaux sont mises en pratiques. Parmi eux, le dessalement de l'eau de mer.

Certes, de différents procédés de traitement de cette source sont appliqués pour la rendre potable, essentiellement l'osmose inverse. En revanche, des prétraitements sont primordiaux pour éliminer d'éventuelles pollutions organiques telles que la pollution par les colorants.

Dans le présent travail, on propose un procédé électrochimique comme prétraitement : l'électrocoagulation.

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de plusieurs polluants solubles ou colloïdaux. Dans ce procédé, le coagulant est libéré dans la solution in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. [1]

Or, une optimisation des conditions expérimentales (l'intensité de courant et la concentration initiale de la pollution à éliminer) de cette technique est nécessaire.

Au cours de la présente étude, nous nous sommes attachés à maîtriser l'optimisation mathématique du procédé d'électrocoagulation. Pour ce faire, on a modélisé les résultats expérimentaux obtenus par un plan d'expériences.

Synthèse bibliographique

Chapitre I
Pollution des eaux

Pollution des eaux

Introduction

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Les déversements des polluants peuvent, ainsi, modifier profondément les composantes physico-chimiques des milieux aquatiques récepteurs et générer donc de sérieux problèmes sur l'homme.

Vu l'utilisation abondante des colorants dans de multiples volets industriels, notamment en textile, ces composés contribuent à la pollution des eaux naturelles. Le traitement des effluents générés est indispensable.

1.1. Définition

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatique, elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique. [2]

1.2. Origine de la pollution des eaux

Divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...) peuvent être utilisés: [3]

1.2.1. Pollution urbaine

Les effluents urbains proviennent des eaux de ruissellements (essentiellement les eaux de pluies et de lavage des chaussées..), des eaux résiduaires d'origine domestique (eaux de cuisine, de lavage des locaux...etc.) et des eaux résiduaires d'activités artisanales (exemple : rejets divers provenant de petites entreprises). [4]

1.2.2. Pollution industrielle

Dans les activités industrielles, les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication et donc générant de quantités énormes de rejet.

Trois grands types de rejets industriels peuvent être considérés : [5]

- Eaux à caractère minéral dominant : regroupent les eaux de lavage des gravières et toutes activités d'extraction de minéraux, eaux des usines chimiques minérales...

Pollution des eaux

- Eaux à caractère organique dominant : essentiellement, le cas des industries agro-alimentaires, abattoirs, conserveries, laiteries et fromageries, brasseries, sucreries ...
- Eaux de caractéristiques mixtes : elles incluent les effluents des industries textiles, papeteries et industries du bois, industries pharmaceutiques, industries mécaniques...

1.2.3. Pollution agricole

Au cours des dernières décennies, l'industrialisation de l'agriculture a provoqué de multiples impacts environnementaux. Le domaine agricole est ainsi devenu, au fil du temps, le principal secteur économique responsable de la contamination de plusieurs sources d'eau potable de surface.

Ce type de pollution intéresse les eaux de ruissellement et concerne deux familles de composés : les pesticides et les engrais.

- Pollution par les pesticides : regroupe les herbicides, les fongicides, les insecticides...
- Pollution par les fertilisants, entraînant une augmentation nette des teneurs en nitrates et en phosphates dans les eaux courantes et les eaux de nappe. [4]

1.3. Pollution colorée des eaux

1.3.1. Matières colorantes

Leur déversement dans le milieu aquatique même, à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies. [6]

1.3.2. Effet sur l'environnement

La pollution des cours d'eau peut être à l'origine de divers rejets agricole ou industriel. Parmi les majeurs polluants, les colorants.

Les rejets d'effluents des différentes industries, chargés en colorants, dans le milieu aquatique, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux d'où le déséquilibre de la chaîne alimentaire.

Cette toxicité pourrait être liée à :

- La sous-oxygénation : à un certain seuil de pollution en matière organique dans le milieu aquatique, les processus naturels d'autoépuration ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [7]

Pollution des eaux

- L'eutrophisation : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions peuvent devenir toxiques et altèrent la production d'eau potable. [7]

Ainsi, Les colorants absorbent fortement la lumière du soleil, empêchant de ce fait l'activité photosynthétique des différentes espèces aquatiques et menacent sérieusement l'écosystème. [8]

Par ailleurs, la très faible biodégradabilité des colorants, due à leurs poids moléculaires élevés et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique de degré différent d'un colorant à un autre. Pour évaluer ces effets toxiques dans le milieu environnant, le paramètre DL50 reste efficace. [9]

Ainsi, la DL50 représente, expérimentalement, la dose d'une substance qu'on estime létale pour 50 % des organismes.

1.3.3. Effet sur la santé humaine

Le principal intérêt des colorants alimentaires est dû à l'aspect esthétique des aliments qui, dans la plupart de ces composés synthétiques, affectent la santé de l'être humain par différentes voies : cutanée, inhalation ou encore par ingestion.

Le profit est pratiquement l'unique objectif du producteur, ce qui a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être humain, à cause de la toxicité de ces composés. Ils se manifestent par certains symptômes tels que : [10]

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
 - Augmentation du poids des reins et du foie. Dermatite allergique de contact, érythémato-vésiculeuse prurigineuse, d'atteinte symétrique, prédominant aux plis de flexion. [11]

L'eutrophisation, la bioaccumulation et la sous-oxygénation, qui nuisent à la vie piscicole des différentes espèces et par conséquent celles de toute la chaîne alimentaire arrivant à l'espèce humaine. [12]

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérogènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Pollution des eaux

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits d'oxydation. [7]

II.4. Procédés de traitement des colorants

La pollution de l'eau par les matières colorantes générées par les différentes industries marque un enjeu environnemental. La diversification d'utilisation des colorants engendre des rejets de différentes usines de : textile, tannerie, papier et ancre, plastiques et peinture, produits pharmaceutiques et cosmétiques...

L'élimination des polluants organiques tels que les colorants est actuellement bien maîtrisé à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques (adsorption, les procédés membranaires, coagulation-floculation), chimiques (procédés d'oxydation classiques, par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂ ...ainsi que les procédés d'oxydation avancée), biologiques (traitement aérobie et anaérobie) et finalement les procédés électrochimiques. On s'intéressera à la technique de l'électrocoagulation que l'on détaillera dans le chapitre II.

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à éliminer par dégradation naturelle. [7]

En revanche, deux types de procédés pour l'élimination des colorants des effluents sont majoritairement appliqués :

- procédés physico-chimiques
- procédés chimiques

II.4.1. Procédés physico-chimiques

L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants.

L'adsorption est efficace dans le domaine des faibles concentrations. [13]

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des

Pollution des eaux

opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. [14]

Les procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.... Les techniques membranaires regroupent l'osmose inverse, la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration. Ces dernières sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes les classes de colorants. [15, 16]

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [17]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. [18]

coagulation-floculation

L'élimination des colorants par coagulation-floculation se fait par l'ajout des réactifs chimiques (le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) qui entraînent la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux et décantables. [19]

Cette technique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) en amont d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [20].

L'inconvénient majeur de ce procédé est la génération des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

II.4.2. Procédés chimiques

Les procédés chimiques sont, généralement, appliqués lorsque les procédés biologiques deviennent inefficaces ou comme prétraitement à ces derniers.

Pollution des eaux

On distingue 2 types de procédés chimiques :

Procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants. [21]

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

Procédés d'oxydation avancée POA

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence peroxyde d'hydrogène. [22]

- Le principe des méthodes chimiques repose sur la réaction de Fenton. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [23].
- Les POA électrochimiques sont considérés comme des techniques plus intéressantes du point de vue de mise en œuvre et le volet économique. [24] Les POA photochimiques permettent la minéralisation complète du colorant par la réaction de photo-dégradation en présence ou non d'agent oxydant. [22]

Chapitre II
L'électrocoagulation

L'électrocoagulation

Introduction

Les eaux de surface sont de plus en plus polluées par les colorants, De diverses études ont attiré l'attention sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation vu la simplicité de son principe de fonctionnement et de son coût raisonnable. [25]

II.1. Définition de l'EC

Tel que son nom l'indique, l'EC est la combinaison du principe du procédé physicochimique la coagulation-floculation avec l'électrochimie. Ce procédé s'opère en présence d'anodes et de cathodes plongées dans la solution à traiter.

L'EC est utilisée comme une technologie de traitement des eaux usées. Dans sa forme simple, elle utilise une cellule électrochimique avec application d'une différence de potentiel au niveau des électrodes généralement des électrodes en fer ou en aluminium et l'électrolyte est l'eau usées.[26]

II.2. Principe de l'EC

L'EC consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse figure V.2 les ions susceptibles de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution d'anode métallique soluble appelé anode sacrificielle dans laquelle une réaction d'oxydation du métal aura lieu sous l'action de passage d'un courant électrique entre deux électrodes (généralement en fer ou en aluminium).[27]

II.3. Les réactions mises en jeu

Au cours du traitement, plusieurs réactions, dont le type varie entre physico-chimique, électrochimique et chimique, peuvent être observées :

II.3.1. Les réactions chimiques et physico-chimiques

Elles sont présentées principalement par : [28]

- les interactions chimiques entre les ions Fe^{+2} (ou Al^{+3}) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles

L'électrocoagulation

- la flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H₂) générées à la cathode
- l'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium)

II.3.2. Les réactions électrochimiques

Elles sont présentées principalement par : [28]

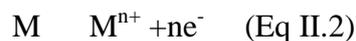
- l'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique).
- la réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode.
- La réaction d'électro-chloration qui est une technique qui permet la production in situ d'une solution diluée d'hypochlorite de sodium et donc une désinfection de l'eau traitée : [29]



Le mécanisme de l'EC peut être évalué à partir des réactions suivantes : [30]

Les réactions à l'anode

La dissolution électrolytique de l'anode métallique (Aluminium ou fer) par oxydation produit des espèces aqueuses Mⁿ⁺ par l'équation suivante :



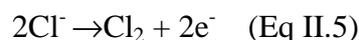
Cas de fer par exemple :



De plus, dans le processus électrochimique, l'électro-dissolution de l'anode est en compétition avec l'oxydation de l'eau présentée par l'équation suivante :



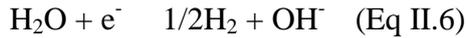
Comme réaction supplémentaires : [31]



Les réactions à la cathode

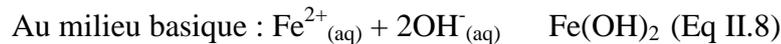
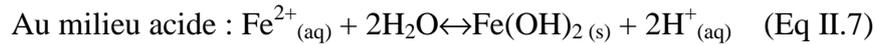
La réaction qui a lieu au niveau de la cathode est la réduction de l'eau :

L'électrocoagulation



Réaction dans l'électrolyte

Les bulles d'hydrogène flottent dans le réacteur d'EC. Le même principe que pour l'aluminium, Les ions de fer (Fe^{2+}) réagissent avec l'eau pour former le complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui va précipiter. Ces précipités forment des floccs qui, à leur tour, se combinent avec les espèces polluantes présentes dans l'eau selon la réaction suivante : [32]



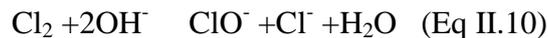
En présence de gaz O_2 dissous, des complexes de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sont générés à partir de l'oxydation de Fe^{2+} par l'intermédiaire de l'équation Eq II.9.[32]



Ces coagulants formés déstabilisent les particules en suspension ou précipitent et adsorbent les polluants dissous.

L'agent coagulant produit, l'hydroxyde d'ions ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, est favorable dans les conditions de forte alcalinité du milieu. Cependant, l'hydroxyde d'ions ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ est produit dans les conditions de présence d'une teneur élevée en O_2 dissout. [33, 34]

Encore, d'autres réactions ont lieu à l'anode et à la cathode, il se forme :[31]



Plus particulièrement, en cas d'élimination de colorants par ce procédé, celui-ci sert de ligand à se lier à un fragment de fer hydraté qui donne un complexe comme le montre la réaction (éq IV.12). Les charges positives ou négatives des floccs attirent les régions opposées des colorants. [33]



La coagulation de ces floccs conduit à des particules qui sont en outre séparés de l'effluent par sédimentation ou électroflottation. [33]

L'électrocoagulation

II.4. Avantages et inconvénients de l'EC

II.4.1. Avantages

- Le procédé d'EC est une méthode simple et efficace dont l'agent coagulant est généré in situ donc pas d'ajout de réactif chimique d'où la réduction de la boue produite. [35]
- Efficacité d'élimination des particules et la possibilité d'une automatisation complète du procédé.[36]
- L'EC est une technique rapide, consomme moins de matériels et plus économique dont son coût est d'environ 3 fois moins cher que la coagulation chimique dans les conditions optimales.[37]
- Génération des bulles résultantes des gaz produits au niveau des électrodes (O_2 et H_2) qui permettent la coalescence (électro-flottation).[34]
- la présence du courant électrique dans l'EC facilite la migration des espèces chargées et leur adsorption sur les particules polluantes.[38]

II.4.2. Inconvénients

- Les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique, pour dissoudre l'anode sacrificielle. [38]
- L'EC est utilisée pour le traitement des eaux et des eaux usées à l'échelle laboratoire et industrielle. Or, les résultats obtenus au laboratoire sous des conditions contrôlées ne peuvent pas être prolongés en industrie. Ce qui rend l'EC une technologie énigmatique.[26]
- Absence du véritable consensus sur l'approche la plus appropriée d'une application donnée, cela est due à l'insuffisance des règles systématiques de la conception du réacteur et presque rien de modélisation. [26]
- Les bulles de gaz formées sont des sphères isolantes, et une fois accumulées sur la surface des électrodes, elles augmenteront la résistance électrique de la cellule d'EC et en conséquence une plus grande énergie électrique doit être fournie. [39]

Chapitre III

Les plans d'expérience

Les plans d'expériences

Introduction

Dans toutes les disciplines, il est fréquent d'étudier un phénomène dépendant de différents paramètres. Généralement, on fixe les valeurs de tous les paramètres sauf un que l'on fait varier et on mesure par la suite la réponse.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Souvent, cela est irréalisable à cause du nombre gigantesque d'expériences qu'il faut faire. D'où le recours à la méthode des plans d'expériences.

La grande nouveauté de la méthode des plans d'expériences est qu'elle propose une expérimentation factorielle, c'est-à-dire que tous les facteurs varient simultanément, mais de manière programmée et raisonnée. Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance [40].

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables, c'est pourquoi parmi leurs applications principales, la recherche des facteurs influents et celle des facteurs optimums.

III.1. Contextes d'application des plans d'expériences

Le contexte d'utilisation des plans d'expériences recouvre des phénomènes de type «boite noire», que l'on cherche à éclaircir pour mieux en comprendre le fonctionnement et en optimiser les performances. La démarche est expérimentale : l'information sur le phénomène observé est acquise à partir d'essais.

Cela impose une connaissance minimale sur le phénomène étudié avant d'entreprendre les essais.

Pour aboutir à des objectifs bien définis, il existe des plans expérimentaux adaptés, efficaces et économiques. Les principales applications de ces plans sont dans le but de : [41]

- La recherche exhaustive des facteurs agissant sur un procédé.
- La recherche d'un optimum de réponse. Notions de base.

Les plans d'expériences

III.2. Notions de base des plans d'expériences

III.2.1. Expérience

Une expérience est une Epreuve, essai effectué pour étudier un phénomène. Elle est définie par un ensemble de conditions opératoires. Une expérience est souvent caractérisée par des paramètres d'entrés et ceux de sortie.

III.2.2. Facteur

On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlables, susceptible d'influer sur la réponse observée. [42]

Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. Un niveau est, donc, la valeur de la grandeur associée au facteur. On qualifie souvent les facteurs par niveau bas pour la valeur minimale et le niveau haut pour la valeur maximale. [42]

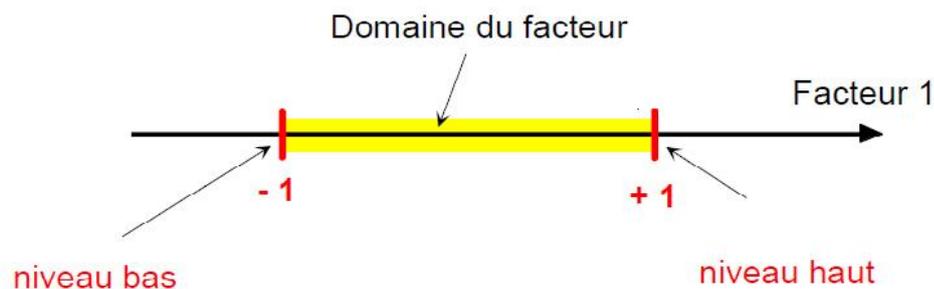


Figure III.1 : Domaine d'un facteur [43]

III.2.3. Réponse

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable à chaque essai, que l'on observe lorsque l'on fait varier les facteurs étudiés. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs.

Cette réponse s'appelle la grandeur d'intérêt, elle est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative.

III.2.4. Domaine expérimental (domaine d'étude)

C'est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais [44]

Un domaine d'étude est défini comme l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur Figure III.2. [44]

Les plans d'expériences

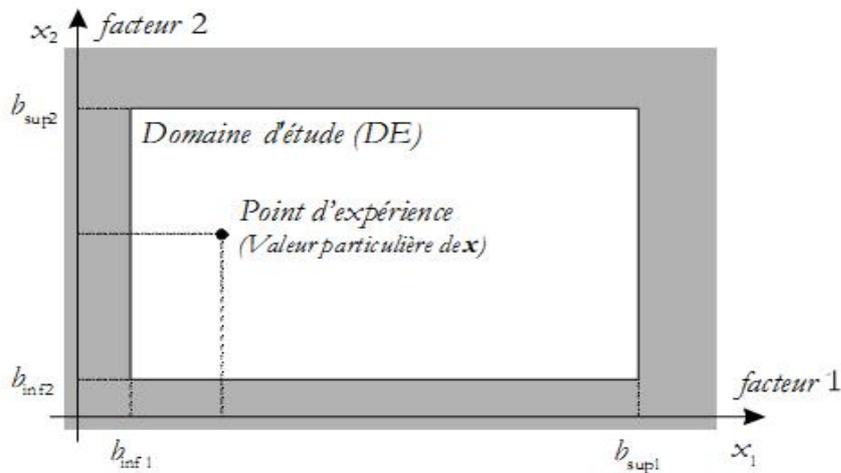


Figure III.2: Représentation du domaine d'étude pour $k = 2$ [44]

III.2.5. Interaction

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. On appelle interaction d'ordre (m) une interaction entre (m) facteurs [45].

III.2.6. Variables centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : [45]

- On déplace l'origine des mesures
- On change l'unité de mesure

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites (v.c.r) : centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. [45]

Le passage des variables d'origine A aux variables codées x, est donné par la formule suivante (A_0 est la valeur centrale en unités courantes) : [43]

$$x = \frac{A - A_0}{Pas} \quad (\text{Eq III.1})$$

Inversement,

$$A = A_0 + x * Pas \quad (\text{Eq III.2})$$

Les plans d'expériences

L'intérêt des v.c.r est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs. [43]

III.3. Les plans factoriels complets

III.3.1. Construction des plans factoriels complets

Tout d'abord, nous allons présenter les plans factoriels, c'est-à-dire les plans d'expériences à deux niveaux par facteur. Ce sont les plus utilisés car ils sont simples et rapides à mettre en œuvre. Le nombre d'expériences à réaliser lors de l'application d'un plan factoriel complet à 2 niveaux est donné par la formule ci-dessous [40], [43] et [46]:

$$N = 2^k \text{ (Eq III.3)}$$

Où : k : nombre de facteurs;

2 : niveaux de facteurs.

Un plan 2^k permet de mettre en évidence, parmi les n facteurs étudiés, ceux qui agissent sur la réponse mesurée y .

III.3.2. Matrice d'expériences

Une matrice d'expériences est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou normée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de k colonnes (k facteurs étudiés) et de 2^k lignes. [47]

Où : k : nombre de facteurs ;

2 : niveaux de facteurs.

- Première colonne (premier facteur) : Alternance de (-1) et (+1). (1 par 1)
- Deuxième colonne (deuxième facteur) : Alternance de (-1) et (+1). (2 par 2)
- Troisième colonne (troisième facteur) : Alternance de (-1) et (+1). (3 par 3)

. .
. .
. .

- « $k^{\text{ième}}$ » colonne (facteur « k ») : Alternance de (-1) et (+1). (2^{k-1} par 2^{k-1})

Les plans d'expériences

Lorsque $k=2$, ($N=4$), un carré est obtenu pour le domaine d'étude. Les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré comme les représente cette figure :

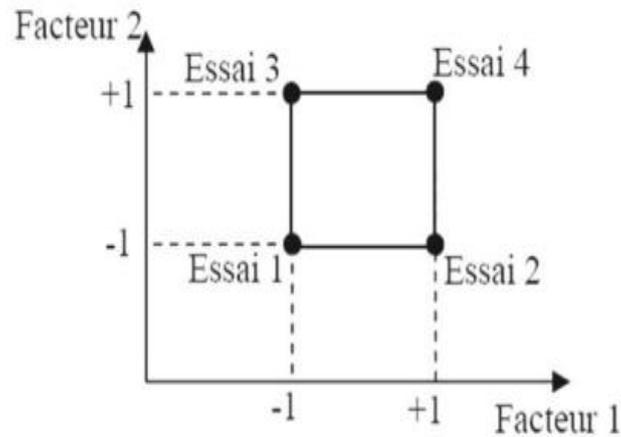


Figure III.3 : Emplacement des points expérimentaux dans le domaine expérimental

Lorsque $k=3$, ($N=8$), nous obtenons un cube dont les huit sommets représentent les huit essais du plan. (Figure 12)

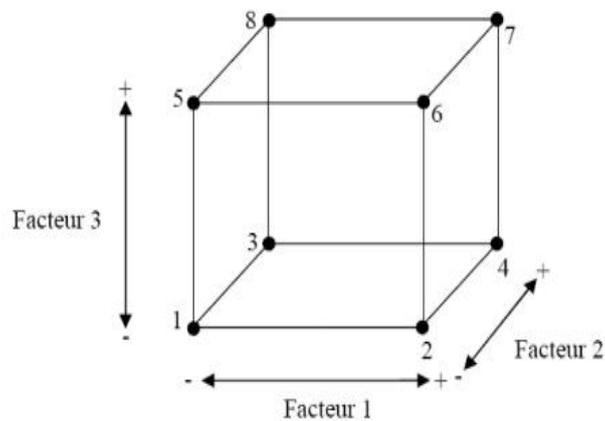


Figure III.4 : Domaine expérimental du plan 2^3

Pour tout plan factoriel complet de type 2^k , il faut calculer : [47]

- K effets principaux ;
- $2^k - k - 1$ interactions ;
- 1 moyenne.

La matrice d'expériences pour le plan factoriel à trois facteurs et à deux niveaux est représentée par le tableau suivant : [48]

Les plans d'expériences

Tableau III.1: plan factoriel complet (3 facteurs, 2 niveaux)

| Numéro de l'essai | Facteurs | | | Interactions | | | | Moyenne | Réponse Y |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---------|----------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ .X ₂ | X ₁ .X ₃ | X ₂ .X ₃ | X ₁ .X ₂ .X ₃ | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | Y ₁ |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | Y ₂ |
| 3 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | Y ₃ |
| 4 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | Y ₄ |
| 5 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | Y ₅ |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | Y ₆ |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | Y ₇ |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | Y ₈ |

Chaque ligne représente une expérimentation et chaque colonne est dédiée à un facteur. [48]

III.3.3. Le modèle mathématique

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse Y. Cette réponse est modélisée par un polynôme qui relie la réponse Y aux facteurs $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$. Et le modèle prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé : [48]

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ijm} X_i X_j X_m + \dots + \sum_{i=1}^n a_{ij\dots p} X_i X_j \dots X_p$$

(Eq III.4)

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue.
- a_0, a_i, a_{ij} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Les plans d'expériences

Deux types de modèle sont possibles :

➤ **Modèle sans interaction**

Pour un plan factoriel sans interaction, la forme générale de la réponse peut s'écrire sous la forme suivante : [49]

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \varepsilon \quad (\text{Eq III.5})$$

Où :

X_i : Facteur i ;

n : nombre de facteurs étudiés ;

ε : L'écart.

Le coefficient a_0 représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées Y à partir des N expériences du plan.

$$a_0 = \bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Y_i \quad (\text{Eq III.6})$$

L'effet d'un facteur peut être nul si la variation des réponses passant du niveau bas au niveau haut est sans influence sur le système.

➤ **Modèle avec interaction**

C'est l'action combinée de deux ou plusieurs variables qui s'additionnent à l'effet principal de ces variables. Généralement, les études se limitent au premier ordre (interactions entre deux facteurs). La formule générale s'écrit comme suit : [49]

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq III.7})$$

a_{ij} : effet de l'interaction $X_i X_j$.

Les plans d'expériences

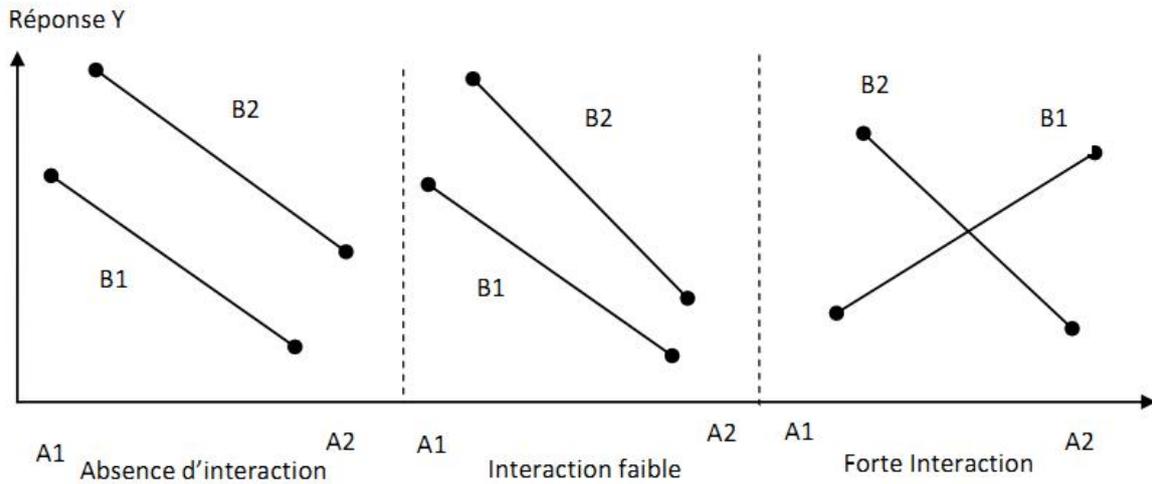


Figure III.5 : Plan factoriel sans et avec interaction

III.3.4. Tests de significativité des effets et validation du modèle

❖ La qualité d'ajustement des résultats

La qualité des résultats est évaluée à partir du coefficient de détermination et le coefficient de détermination ajusté.

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

Le coefficient de détermination R^2 , est à la fois la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle et un indice de la qualité de la régression :

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT} \quad (\text{Eq III.8})$$

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq III.9})$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCE, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCR \quad (\text{Eq III.10})$$

Les plans d'expériences

Tel que :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \text{ (Eq III.11)}$$

$$SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \text{ (Eq III.12)}$$

Nous pouvons donner deux propriétés de R^2

- Ce n'est pas une quantité négative.
- Ses limites sont : $0 \leq R^2 \leq 1$.

$R^2 = 1$ indique un ajustement parfait, par contre R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicatives, dans ce cas la prédiction de toutes les Y n'est qu'une valeur moyenne. Dans cette confirmation, la droite de régression est une ligne horizontale parallèle à l'axe des abscisses.

- **Le coefficient R^2 ajusté**

Le R^2 ajusté (utilisé en régression multiple) tient compte du nombre de paramètres du modèle.

$$R_{ajusté}^2 = 1 - \frac{\frac{SCR}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}} \text{ (Eq III.13)}$$

n : le nombre d'expériences réalisées.

p : le nombre des coefficients du modèle.

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R_{ajusté}^2$ sera proche de 1.

- ❖ **Réalisation du test de significativité des effets Test de Student [50]**

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement.

L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \text{ (Eq III.14)}$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée ($\alpha/2, n - p$). On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Les plans d'expériences

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

❖ Analyse de la variance et validation du modèle linéaire Test de Fisher [50]

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 (tableau ANOVA).

On calcule le ratio:

$$F_{obs} = \frac{SCE/p-1}{SCR/n-p} \quad (\text{Eq III.15})$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :

Tableau III.2 : Analyse de la variance (ANOVA)

| Source de variation | Degré de liberté | Variation | Carrémoyen | Fisher |
|---------------------|------------------|--|--|---|
| Régression | $p-1$ | $\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2$ | $\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1$ | $\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$ |
| Résiduelle | $n-p$ | $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ | $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$ | |
| Totale | $n-1$ | $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ | | |

On note $F_{(p-1, n-p)}$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(p-1)$ et $(n-p)$ degrés de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de

Les plans d'expériences

laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si :

$$F_{\text{obs}} > F(\alpha, p-1, n-P) \text{ (Eq III.16)}$$

III.3.5. Avantages d'un plan factoriel complet

Les plans factoriels complets sont des plans dits sans risque car ils permettent de déterminer tous les effets et toutes les interactions sans ambiguïté. Le nombre d'essai nécessaire est au moins égale au nombre total de coefficients à déterminer [51].

Leur simplicité d'exploitation assure un bon rendement par rapport aux résultats obtenus [51]. Dans le plan d'expérience les essais sont réalisés uniquement aux bornes du domaine d'étude et il ne demande pas des essais aux points du domaine.

Partie expérimentale

Chapitre IV

Matériel & Méthodes

Matériel & Méthodes

Introduction

Le présent chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé, les effluents traités lors des expériences effectuées, ainsi que les méthodes d'analyse.

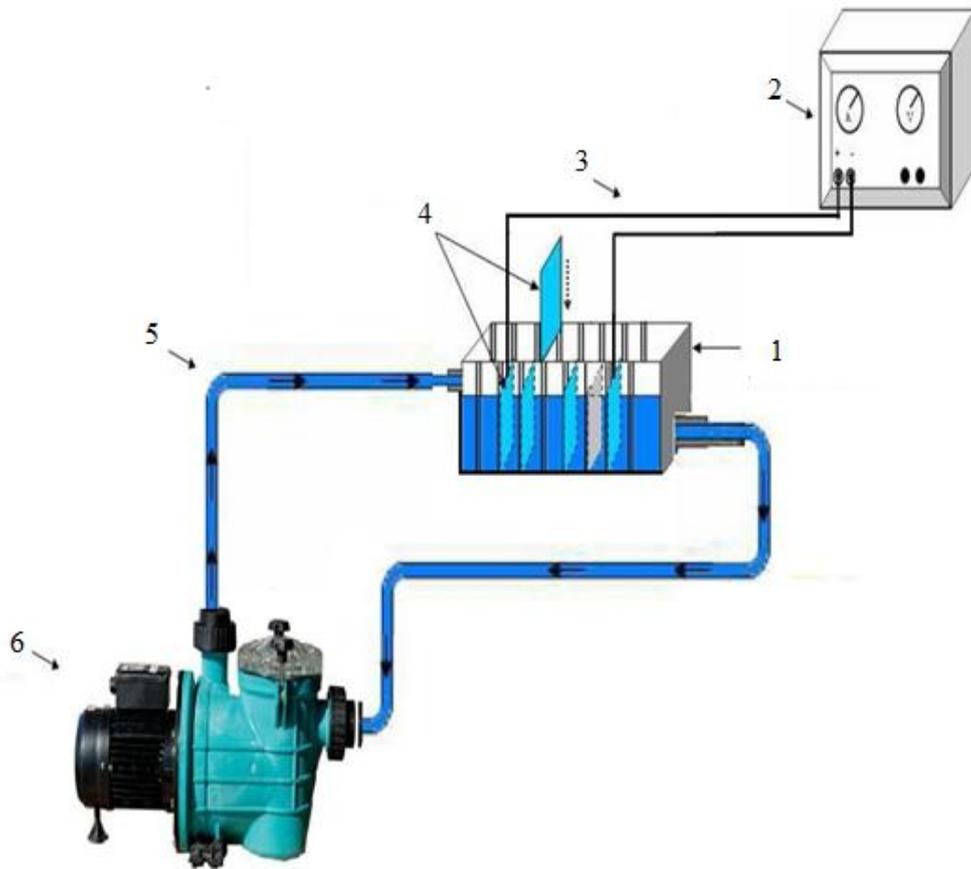
IV.1. Matériel

IV.1.1. Dispositif expérimental de l'EC

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation est, tel que schématisé par la figure IV.1 constituée de :

- une enceinte en plexiglas de volume de 2 l en mode batch.
- Une pompe EHEIM servant à recirculer le liquide à traiter et à maintenir l'homogénéisation.
- Un intensiomètre MCP M10-SP-303E assurant l'alimentation électrique.
- Des électrodes en fer, elles sont rectangulaires de dimension 95*50*1 mm.mm.mm. Cela correspond à une surface active des électrodes de 47.5 cm².

Matériel & Méthodes



1 : la cellule d'électrocoagulation

2 : générateur de courant

3 : fils électriques

4 : les électrodes

5 : les conduites de passage de l'effluent

6 : pompe

Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental de l'électrocoagulation

Matériel & Méthodes

IV.1.2. Les effluents et les produits utilisés

Durant les manipulations, une eau de mer synthétique a été utilisée.

Les solutions servant aux essais d'optimisation ont été préparées à partir de l'eau distillée équilibrée à la température ambiante. Une quantité de chlorure de sodium (NaCl) permettant d'obtenir une concentration massique de 35 g.l^{-1} a été dissoute dans l'eau. Selon l'essai, différentes quantités de polluant ont été dissoutes dans l'eau salée. Le pH de la solution n'a pas été modifié.

IV.1.3. Le colorant

Notre étude a été faite sur un polluant organique : le colorant Rhodamine B.

La rhodamine B est un composé organique, c'est un colorant basique appartenant à la classe des xanthènes, qui sont des composés constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. [36]

La structure chimique de la rhodamine B est présentée sur la figure IV.2 :

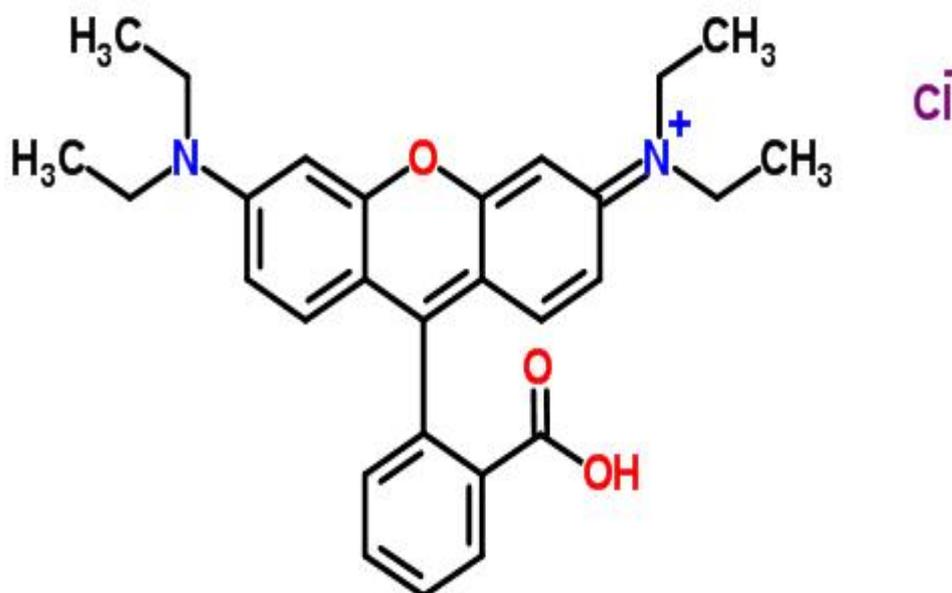


Figure IV.2 : Structure chimique de la rhodamine B [37]

Matériel & Méthodes

❖ Propriétés physiques et chimiques

Le tableau suivant illustre les propriétés physiques et chimiques de la rhodamine B.

Tableau IV.1 : Propriétés physiques et chimique de la rhodamine B [36, 37, 38]

| Identification de la rhodamine | |
|-----------------------------------|---|
| Abréviation | RhB |
| Classe chimique | Xanthène |
| Formule brute | $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ |
| Nom IUPAC | Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium |
| Autres dénominations | Tetraethylrhodamine, C.I. 45170, Basic violet 10, Rhodamine O, Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1 |
| N° CAS | 81-88-9 |
| Propriétés physiques et chimiques | |
| Poids moléculaire | 479.010 g.mol ⁻¹ |
| État physique | Poudre |
| Apparence | Vert-brun |
| Odeur | Inodore |
| Température de fusion | 210–211 °C |
| Solubilité | 50 g.l ⁻¹ à 20 °C dans l'eau |
| Volatilité | 0 % à 21 °C |

❖ Domaines d'application

La rhodamine connaît de diverses applications industrielles :

- Teinture de fibres cellulosiques (coton, viscose, papier, bois), soie, laine, nylon, fibres acryliques [52]
- Teinture des cuirs et peaux [53]
- Encres [52]
- Coloration de produits chimiques [52]
- Coloration de fleurs et feuillages [52]
- Vernis [52]
- Hydrologie :

Matériel & Méthodes

- repérage des cours d'eau ou des fuites dans les canalisations [52]
- déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport [54]
- Produits phytosanitaires [52]
- Utilisation dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.[54]

L'utilisation de ce composé est interdite dans les aliments et les produits cosmétiques en raison de sa toxicité et des risques chroniques que génère ce colorant sur la santé humaine. [54, 56]

IV.2. Méthodes

IV.2.1. Le protocole expérimental

- Le volume réactionnel est de 1.5 l, Pour assurer l'homogénéisation de la solution préparée, on a procédé à une agitation pendant quelques minutes.
- Les électrodes ont été décapées à l'aide du papier verre, immergées pendant quelques minutes dans une solution de HCl 5N, dans le but de nettoyer leur surface et d'éviter une éventuelle passivation, rincées avec de l'eau distillée, et enfin pesées.
- Au cours du traitement, la prise des prélèvements a été faite à l'aide d'une pipette et filtrés afin d'éliminer les floccs de boue flottants. Les filtrats sont été dosés par la suite.
- à la fin de chaque manipulation, l'enceinte du réacteur est minutieusement rincée avec de l'eau de javel et de l'eau chaude.

La série des manipulations effectuées sont données sur le tableau suivant :

Matériel & Méthodes

Tableau IV.2 : Plan des expériences effectuées

| L'expérience | Intensité de courant (A) | Concentration initiale en colorant (mg.L ⁻¹) |
|--------------|--------------------------|--|
| 1 | 0.5 | 50 |
| 2 | 0.5 | 100 |
| 3 | 1.0 | 50 |
| 4 | 1.0 | 100 |
| 5 | 0.75 | 75 |
| 6 | 0.75 | 75 |

IV.2.2. Méthodes d'analyses

Afin de déterminer les rendements d'élimination du colorant pour chaque cas, on a procédé à la mesure de la densité optique.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée.

La lecture des valeurs de la DO est effectuée sur un spectrophotomètre de type *JENWAY, 6705 UV/Vis*

Chapitre V

Résultats & Discussion

Résultats & Discussion

Introduction

L'objectif de notre étude est l'optimisation mathématique des paramètres expérimentaux de l'électrocoagulation, à savoir la concentration initiale en colorant et l'intensité du courant et ceci en appliquant la méthode des plans d'expériences.

Nos essais ont été effectués sur une eau de mer synthétique contaminée artificiellement avec un colorant : la rhodamine B.

La température et le pH de l'effluent n'ont pas été modifiés.

V.1 Plan d'expérience et modélisation

La modélisation de l'électrocoagulation de la rhodamine B nécessite d'établir une relation entre les variables d'entrées et de sorties qui sont dans notre cas :

a. Variables d'entrée :

- La concentration initiale en colorant de l'effluent synthétique. (en mg L^{-1}) ;
- intensité de courant (en A).

b. Variables de sortie :

- Le rendement d'élimination du colorant R.

Avec $R=1- C/C_0$ (Eq V.1)

C : concentration en colorant à l'instant $t=120\text{min}$;

C_0 : concentration initiale en colorant à l'instant t.

Les limites de variation de chaque facteur sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Limites de variation des facteurs

| <i>Les Facteurs étudiés</i> | <i>Unité</i> | <i>Niveau bas (-)</i> | <i>Niveau haut (+)</i> |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| $C_0(X_1)$ | mg.L^{-1} | 50 | 100 |
| $I(X_2)$ | A | 0.5 | 1 |

V.1.1. Construction de la matrice d'expérience

Dans notre étude nous avons appliqué un plan factoriel complet à deux niveaux de type 2^k ($k=2$).

Résultats & Discussion

En présence de deux facteurs, le nombre des essais à réaliser est égale à 4, avec deux points au centre. L'application d'un modèle avec interaction donne 4 paramètres à déterminer.

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des essais à réaliser ainsi que leurs réponses :

Tableau V.2 : Les essais effectués et résultats expérimentaux

| Configuration | Intensité de courant I(A) | Concentration initiale C ₀ (mgL ⁻¹) | Rendement d'élimination R |
|---------------|------------------------------|---|------------------------------|
| -- | 0.5 | 50 | 60.1 |
| - + | 0.5 | 100 | 91.4 |
| + - | 1 | 50 | 90.0 |
| ++ | 1 | 100 | 91.6 |
| 00 | 0.75 | 75 | 80.1 |
| 00 | 0.75 | 75 | 80.8 |

Dans une première démarche, on suppose que notre modèle postulé est un modèle d'ordre 1 avec interaction. Si l'analyse statistique confirme notre choix, donc le modèle choisi décrit bien le phénomène étudié sinon on passera à un modèle d'ordre 2.

Pour un modèle d'ordre 1 avec interaction, la forme générale du polynome est la suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i,j} a_{ij} X_i X_j \text{ (Eq V.2)}$$

En présence de deux facteurs, le modèle de la réponse est exprimée par :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 \text{ (Eq V.3)}$$

Après analyse statistique par le logiciel JMP8, les coefficients du modèle sont les suivants :

Résultats & Discussion

➤ Estimation des coefficients

Tableau V.3 : Estimation des coefficients du modèle

| Terme | Estimation | Écart-type | Rapport t | Prob.> t |
|--------------------------------|------------|------------|-----------|----------|
| Constante | 82,333333 | 0,952446 | 86,44 | 0,0001* |
| X ₁ | 7,525 | 1,166503 | 6,45 | 0,0232* |
| X ₂ | 8,225 | 1,166503 | 7,05 | 0,0195* |
| X ₁ *X ₂ | -7,425 | 1,166503 | -6,37 | 0,0238* |

➤ Expression du modèle

A partir des résultats du tableau V.3, l'équation du modèle est la suivante :

$$Y \text{ ®} = 82.33 + 7.52 * X_1 + 8.22 * X_2 - 7.42 * X_1 * X_2 \quad (\text{Eq V.4})$$

➤ Courbe de régression

A partir des coefficients obtenus, on peut représenter les valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées (Figure V.5).

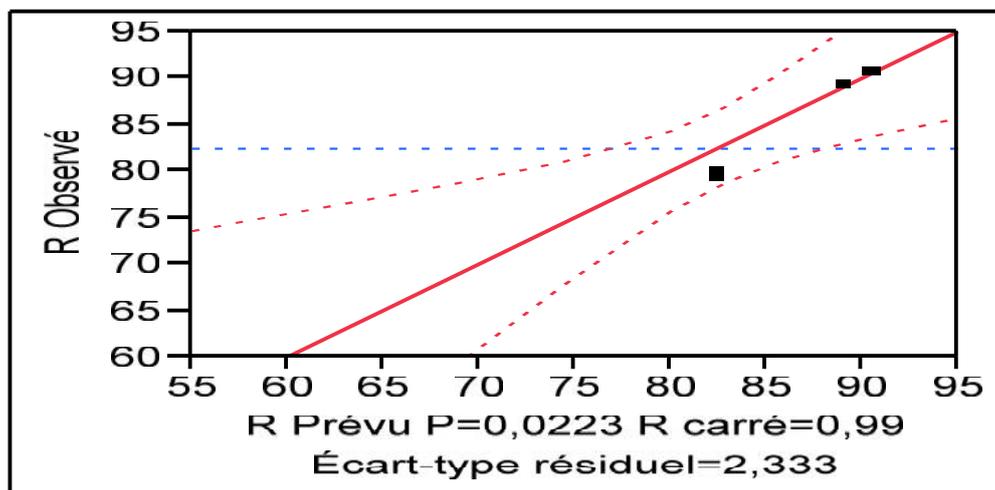


Figure V.1 : Représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées

L'examen des graphes de régressions accompagnant le modèle permettra de voir plus clairement la localisation de chaque point expérimentale par apport à sa valeur estimée.

Résultats & Discussion

Nous avons déterminé à partir du modèle les réponses Y_i et on les a comparés avec celles obtenues en expérimentation, les résultats sont portés dans le tableau :

Tableau V.4 : Valeurs des réponses expérimentales et modélisées

| Y_i (expérimentale) | Y_i est (estimé par le modèle) |
|-----------------------|----------------------------------|
| 60.1 | 59.16 |
| 91.4 | 90.45 |
| 90 | 89.05 |
| 91.6 | 90.65 |
| 80.1 | 82.33 |
| 80.8 | 82.33 |

➤ Coefficient de détermination

Une première évaluation du modèle pour la réponse est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté.

R^2 qui varie entre 0 et 1, mesure la proportion de variation totale de Y autour de la moyenne expliquée par la régression, c'est-à-dire prise en compte par le modèle. Plus R^2 se rapproche de la valeur 1, meilleure est l'adéquation du modèle aux données.

Un R^2 faible signifie que le modèle a un faible pouvoir explicatif.

▲ $R^2 = 0.98$

▲ R^2 ajusté = 0,96

Les valeurs élevées de ces deux coefficients assurent une très bonne qualité descriptive du modèle.

➤ La significativité des coefficients du modèle postulé

Afin d'effectuer l'évaluation statistique de la significativité des coefficients a_i , le test de Student (le Rapport t) a été examiné. Rappelons qu'un facteur est significatif à 5% ($\alpha=5\%$) lorsque sa valeur de student observée expérimentalement ($t_{obs.}$) en valeur absolu est supérieure ou égale à la valeur de student critique ($t_{crit.}$) à un niveau de confiance égale à 95%, c.-à-d. $t_{obs.} > t_{crit}$ doit être respecté, sinon il sera rejeté.

Résultats & Discussion

Le coefficient de Student tabulé t_{crit} , présenté en Annexe N°2, avec un degré de liberté: $ddl = \text{résidus } (n-p)=2$ et un seuil de confiance de 95% est de 2,92 à savoir que n est le nombre des essais réalisés et p le nombre des coefficients du modèle.

La condition $t_i > t_c$ est vérifiée, donc on peut dire que les facteurs du modèle sont considérés influents.

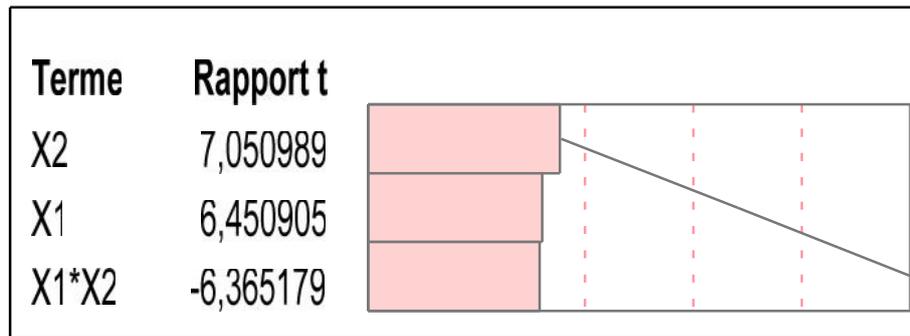


Figure V.2 : Diagramme de Pareto

► Test de Fisher (Analyse de la variance)

L'analyse statistique des résultats est basée sur le tableau suivant :

Tableau V.5 : Tableau de ANOVA

| Source | Degré(s) de liberté | Somme des carrés | Carré moyen | Rapport F |
|---------|---------------------|------------------|-------------|-----------|
| Modèle | 3 | 717,62750 | 239,209 | 43,9487 |
| Résidus | 2 | 10,88583 | 5,443 | Prob. > F |
| Total | 5 | 728,51333 | | 0,0223* |

La validité statistique du modèle fut évaluée par le test de Fisher, qui révèle que cette régression est statistiquement significative vu que la valeur du F_{obs} est supérieure à F_{crit} (tirée à partir de la table de Fisher qui se trouve en annexe avec $(p-1)=3$ et $(n-p)=2$ degrés de liberté et un seuil de confiance égal à 95% ($\alpha=0,05$)).

On note $F_{crit}(, p-1, n-p)$ la valeur critique au seuil (0.05) d'une loi de Fisher-Snedecor à $p-1$ et $n-p$ degrés de liberté.

On a $F_{obs} = 43.9487$; et pour $F_{crit} = F_{tab}(0.05, 3, 2) = 19,2$.

Par conséquent, le modèle proposé est validé.

Résultats & Discussion

➤ Profileur des interactions

On peut dire qu'une interaction existe entre A et B, lorsque les deux droites des niveaux -1 et +1 de facteur B tracés lors de passage du niveau bas au niveau haut du facteur A ne sont pas parallèles.

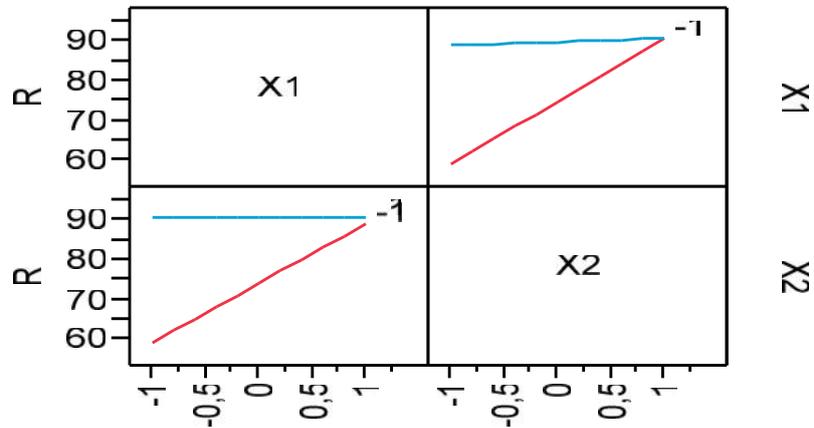


Figure V.3 : Profil des interactions de premier ordre entre les trois facteurs

A l'examen visuel de la figure, on note qu'il y a une faible interaction entre l'intensité de courant et la concentration initiale en colorant.

➤ Analyse statistique du modèle (la droite de Henry)

L'analyse statistique représente une aide à l'interprétation des résultats. Dans le cas présent, l'analyse statistique permet d'identifier les effets probablement « significatifs » ou « actifs » des facteurs selon la méthode de la droite de Henry. Les effets qui s'écartent de la droite d'Henry (de part et d'autre de la droite selon que les effets sont positifs ou négatifs) sont considérés comme « probablement actif ». [57]

Résultats & Discussion

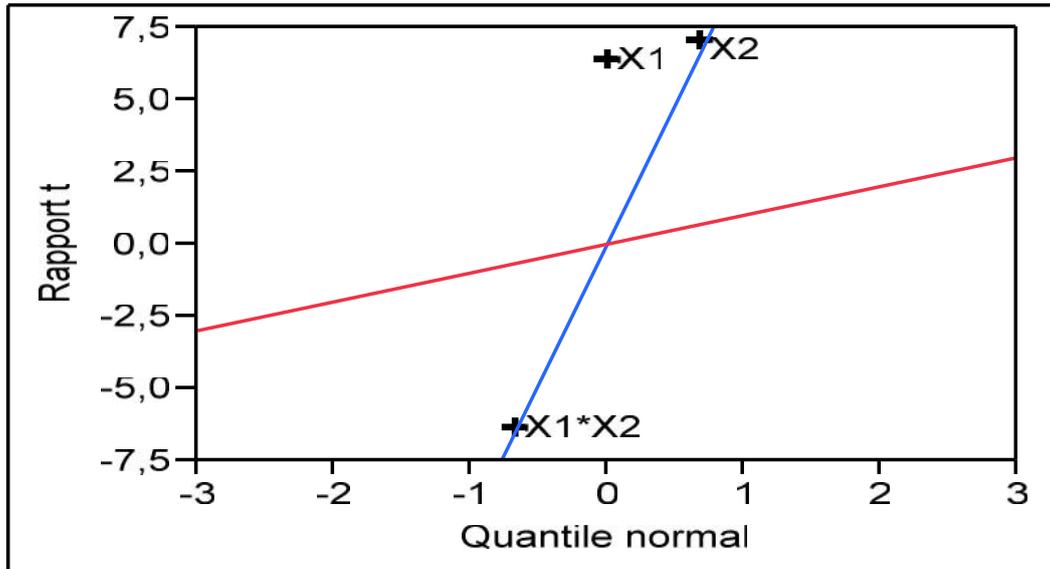


Figure V.4 : Diagramme d'Henry

➤ La fonction de Désirabilité

La fonction de désirabilité (D) permet d'optimiser la réponse. Les valeurs de cette fonction sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés.

La fonction désirabilité (D) est définie par :

$$D = \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{imin} \\ \left| \frac{y_i - y_{imin}}{y_{imax} - y_{imin}} \right|, & y_{imin} < y_i < y_{imax} \quad (\text{Eq V.5}) \\ 1, & y_i \geq y_{imax} \end{cases}$$

Où :

- $Y_{i,min}$: la valeur en dessous de laquelle la réponse ne convient pas (D=0),
- $Y_{i,max}$: la valeur au-dessus de laquelle la réponse est très satisfaisante (D=1) .

La figure suivante donne la forme de la fonction désirabilité qui permet de passer de 0 à 1 peut prendre toute les allures possibles. [58]

Résultats & Discussion

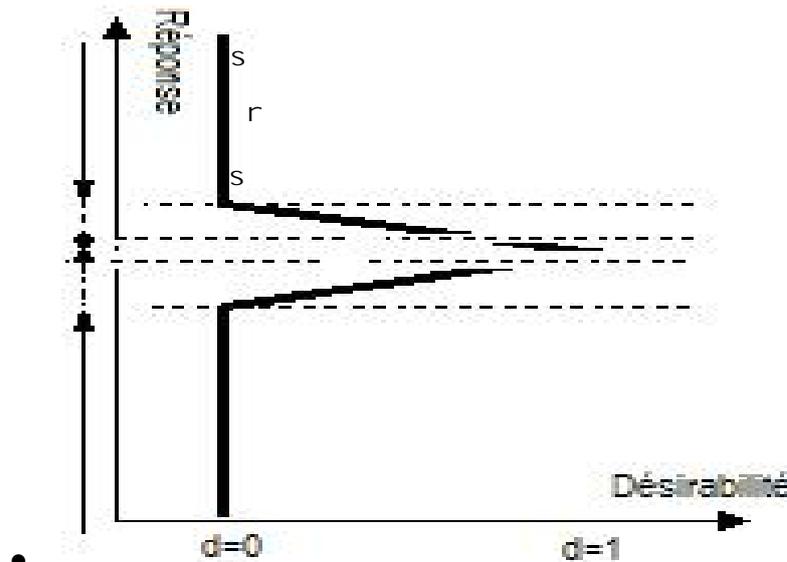


Figure V.5 : Forme de la fonction Désirabilité :
 α La réponse est satisfaisante ; β La réponse ne convient pas.

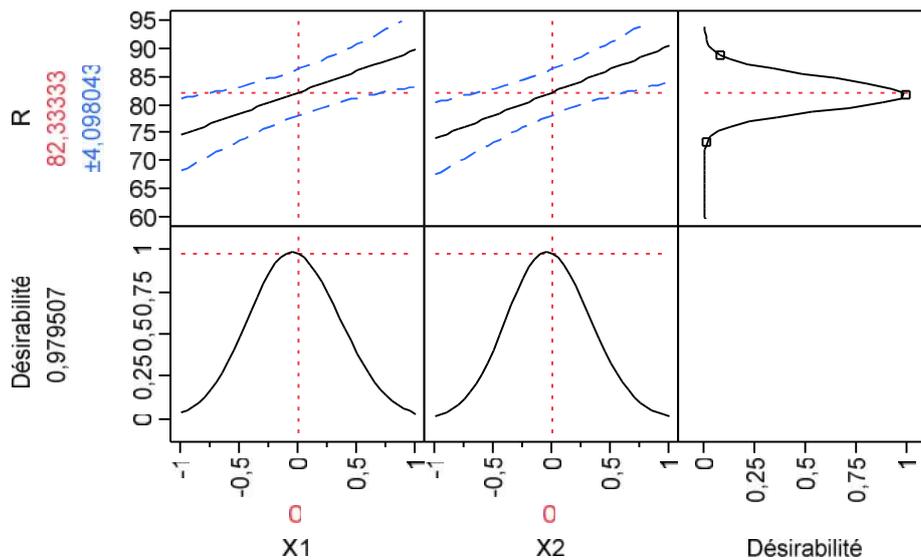


Figure V.6 : La fonction de désirabilité du modèle

On se basant sur le profileur de prévision et la représentation en trois dimensions de la réponse :

La valeur maximale du rendement R est de 82.33 ± 4.09 .

Cette valeur correspond à une désirabilité de $D = 0,979$ dont les conditions opératoires optimales sont les suivantes :

- $X_1=0$ donc $I=0.75A$;

Résultats & Discussion

➤ $X_2=0$ donc $C_0=75\text{mg L}^{-1}$;

➤ **Essai confirmatif de la validité du modèle postulé**

La validation des résultats donnés par le modèle consiste à vérifier si les hypothèses retenues au départ du plan d'expérience sont bien vérifiées. La validation peut être réalisée en effectuant un essai complémentaire en dehors des essais du plan d'expériences.

Un essai au centre du domaine d'étude peut nous vérifier la linéarité de la réponse. Si la réponse de cet essai est égal à la moyenne des réponses du plan d'expérience, la linéarité des facteurs est vérifiée.

Dans notre cas d'étude, un essai au centre du domaine a été refait.

- *La vérification au centre du domaine d'étude :*

Le centre du domaine correspond à $(X_1 = 0, X_2 = 0)$ exprimé en valeur réelle par $(I = 0.75A, C_0 = 75\text{mg.L}^{-1})$.

Sous les mêmes conditions opératoires, Les résultats obtenus sont représentés par la Figure V.11 :

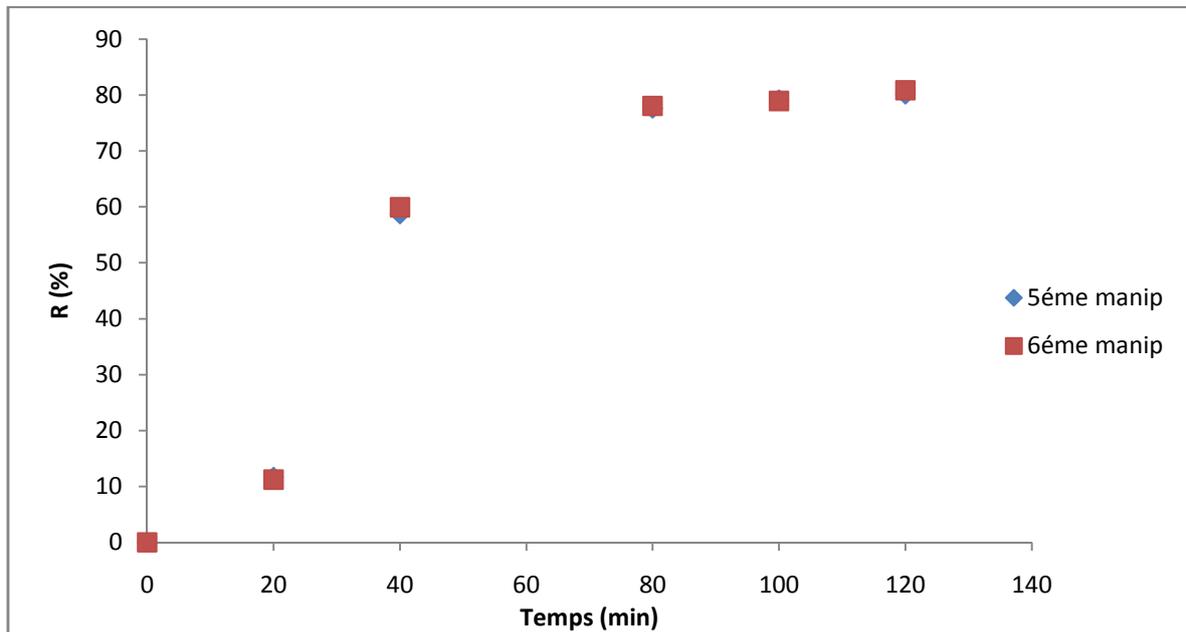


Figure V.7 : Evolution du taux d'élimination de la Rhodamine B

$$I = 0.75A, C_0 = 75\text{mg.l}^{-1}, d = 1\text{cm}, [\text{NaCl}] = 35\text{g.l}^{-1}$$

D'après le graphe, on arrivera à une élimination de 80.8 % au bout de 120min. Si on remplace les coordonnées de ce point dans notre modèle on aura:

Résultats & Discussion

$$Y^{\text{th}} = 82.33 + 7.52 \cdot 0 + 8.22 \cdot 0 - 7.42 \cdot 0$$

$$Y^{\text{th}} = 82.33$$

On remarque bien que la réponse déterminée expérimentalement est très proche au résultat théorique, ce qui confirme la validité de notre modèle.

Conclusion et perspectives

Conclusion et Perspectives

L'électrocoagulation est une technique prometteuse pour le prétraitement des eaux de mer destinée au dessalement, vue la facilité de sa mise en œuvre, son efficacité et son coût peu onéreux.

L'objectif de ce travail est d'optimiser les facteurs influençant ce procédé, dans le cadre du prétraitement d'une eau de mer synthétique contaminée à la rhodamine B, en appliquant la technique des plans d'expériences.

Les facteurs étudiés sont les concentrations initiales en colorant et l'intensité du courant.

L'utilisation d'un plan factoriel à deux niveaux nous a permis d'obtenir un modèle linéaire avec interaction sous la forme :

$$Y \text{ (R)} = 82.33 + 7.52 * X_1 + 8.22 * X_2 - 7.42 * X_1 * X_2$$

Les valeurs élevées des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté ($R^2 = 0.98$ et R^2 ajusté = 0,96) assurent une très bonne qualité descriptive du modèle.

La validité statistique du modèle fut évaluée par le test de Fisher, révèle que cette régression est statistiquement significative.

Les valeurs optimales d'élimination de la Rhodamine B pour la concentration initiale et l'intensité de courant sont respectivement : 75mg.l⁻¹ et 0,75A.

La technique de plan d'expérience constitue un outil d'organisation et de gestion d'une campagne expérimentale destiné à apporter des éléments d'information, facilement interprétables sur le système étudié. La définition des expériences à réaliser permet de construire un modèle d'exploration du domaine expérimentale.

En perspectives on peut envisager l'amélioration du rendement en prenant en considération d'autres facteurs qui influent sur l'électrocoagulation à savoir le nombre d'électrodes, la distance inter-électrode, et donc en relisant un plan factoriel à 4 facteurs au minimum.

La réalisation d'un modèle mathématique d'ordre 2 donnerait probablement de meilleurs résultats.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, thèse de Doctorat, N° d'ordre : 2558, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007
- [2] : LENNTECH. La pollution de l'eau, 2004, valable sur le site Internet: www.lenntech.com/fran.
- [3] : S. Benchaita, Contribution au traitement des effluents textiles par électrocoagulation monopolaire et bipolaire, thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2007
- [4] : H. Roques Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I. Technique et Documentation, Paris, 1979.
- [5] : V. Ruban, P. Conil, pollution en milieu urbain pollution liée aux eaux de ruissellement, LCPC-BRGM.
- [6] : M.M Tauber, G.M. Guebitz., A. Rehorek Degradation of azo dyes by Laccase and ultrasound treatment. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 2600-2607.
- [7] : S. Hemsas, contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etudes dynamiques, thèse de magister, université de M'Hamed Bougara, Boumerdès (2008)
- [8] : F. Li, S. Sun, Y. Jiang, M. Xia, Sun, B. M. Xu, Photodegradation of an azo dye using Immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1037–1044.
- [9] : O. Kebiche, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex d'Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [10] : Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [11] : A. Pons-Guiraud, Aspects cliniques de l'allergie aux colorants des textiles, Progrès en dermato-allergologie, Lyon, 1999.
- [12] : H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, 24 (2011) 209-238
- [13] : T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.

Références bibliographiques

- [14] : McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 375-377. (1987).
- [15] : N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [16] : S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [17] : Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 3733-3738. (2003).
- [18] : Anselme C., Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle , pp. 401-1087. (1996).
- [19] : I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155
- [20] : Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 352-358. (2000).
- [21] : G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris (2007).
- [22] : O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [23] : Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. *Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356
- [24] : T. Robinson, G. Mcculian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [25] : Kotz, JR Treichel, *Chimie générale*, 1ère édition, Ed. De Boeck, 2006
- [26] : Hector A. Moreno-Casillas, David L. Cocke, Jewel A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga and E. Petersona, *Electrocoagulation mechanism for COD removal*, doi:10.1016/j.seppur.2007.01.031
- [27] : J. Bensaid, contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium, thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, 2009.

Références bibliographiques

- [28] : F. Ghribi, Traitement des rejets de papeterie par procédé électrochimique, thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2011
- [29] : A. Aguilar Ibarra, Les peuplements de poissons comme outil pour la gestion de la qualité environnementale du réseau hydrographique de la Garonne, Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [30] : Pablo Canizares, Fabiola Martinez, Justo Lobato, Manuel Andrés Rodrigo, Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 233–240
- [31] : S.R. Wickramasinghe, B. Han, J. Zimbron, Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of ground waters from the United States and Bangladesh. *Desalination*, 169 (2004) 231-244.
- [32] : M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) - science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (1) (2001) 29–41.
- [33] : P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark and C.A. Mitchell. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surface. A* 221. 248-223 (2002).
- [34] : I.F. Saur, S. Rubach, J.S. Forde, G. Kjaerheim, U. Syversen, Electroflocculation: removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions, *Filtr. Sep.* 33 (1996) 295–303.
- [35] : N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 207–213.
- [36] : D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Saiba, A. Boucherit, A. Kellil, Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes, *Desalination* 239 (2009) 295–308.
- [37] : M. Bayramoglu, M. Eyvaz and M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation, *Chemical Engineering Journal* Volume 128, Issues 2-3, 1 April 2007, Pages 155-161
- [38] : S. ZODI, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, thèse de doctorat, université de Lorraine, 2012.
- [39] : *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1996

Références bibliographiques

- [40] : **Jacques Goupy** et **Lee Creighton, Dunod** Introduction aux plans d'expérience, / L'usine nouvelle, 2006,
- [41] : C. HOINARD, les plans factoriels complets, cours et énoncés d'exercices, Faculté des Sciences Pharmaceutiques de Tours, 2009.
- [42] : W. Tinsson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Mathématiques et Applications 67, DOI 10.1007/978-3-642-11472-4 1
- [43] : J. Goupy, les plans d'expériences, Revue MODULAD, 2006, numéro 34
- [44] : S. Vivier, stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, thèse de doctorat, école centrale de Lille, 2002.
- [45] : J. Goupy, introduction aux plans d'expériences, DUNOD, 5^{ème} édition, 2013
- [46] : Jacques .Goupy, **Techniques de l'ingénieur, P230, 1997**
- [47] : Plan d'expérience, Un article de Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [48] : W. Arbia, étude de l'optimisation de la récupération de la chitine par fermentation de déchets marins, thèse de doctorat, ENP, 2014.
- [49] : **GOUPY**, Introduction aux plans d'expériences, seconde édition, Dunod, 2001
- [50] : D. Hank, Bioprocédé d'élimination du phénol dans l'eau par *Pseudomonas Aeruginosa* en système continu : modélisation et optimisation, thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2011.
- [51] : F. Gillon, modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques, thèse de doctorat, université de Lille, 1997
- [52] : www.testoon.com
- [53] : M Harouna, G Baiboussa, D Abia, C Tcheka, B B Loura, J M Ketcha and Ileana Denisa Nistor, adsorption of rhodamine B in aqueous solution by activated carbon from the seed husks of *Moringa Oleifera*, Int. J. Engg. Res. & Sci. & Tech. Vol. 4, No. 1, February 2015
- [54] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_B
- [55]: D. Kornbrust and T. Barfknecht, "Testing Dyes in HPC/DR systems," Environmental

Références bibliographiques

Mutagenesis, vol. 7, pp. 101–120, 1985.

[56]: J. Michael, MD. Kelner, Rhodamine B Ingestion as a Cause of Fluorescent Red Urine, West J Med 1985 Oct; 143:523-524

[57]: N. T. Abdel-Ghani; A. K. Hegazy; G. A. El-Chaghaby, Typha domingensis leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling, Int. J. Environ. Sci. Tech., 6 (2), 243-248, Spring 2009

[58]: Wang J, et al. (2009) Insights into anaphase promoting complex TPR subdomain assembly from a CDC26-APC6 structure. *Nat Struct Mol Biol*16(9):987-9

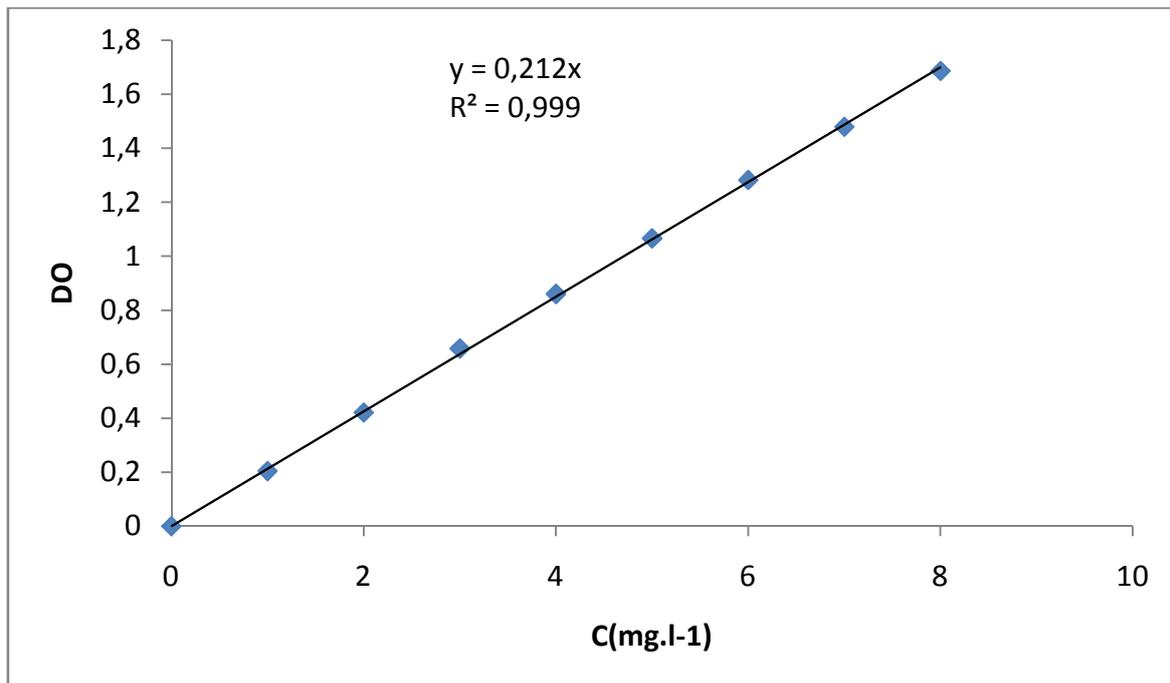
Annexes

Annexes

Annexe N°1 : Courbe d'étalonnage de la rhodamine B

Pour établir la courbe d'étalonnage, l'intervalle de variation de la concentration en colorant est de 0 à 8 mg.l⁻¹.

Ainsi les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration en colorant relatives à la courbe d'étalonnage sont représentées sur la figure suivante :



Annexe N°1 : courbe d'étalonnage de la Rhodamine B

Annexes

Annexe A.2 : valeurs tabulées du critère de STUDENT tT [P, v]

| $\alpha=1-P$ | 0.50 | 0.40 | 0.30 | 0.20 | 0.10 | 0.05 | 0.025 | 0.010 | 0.005 | 0.001 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| P | 0.5 | 0.60 | 0.70 | 0.80 | 0.90 | 0.95 | 0.975 | 0.990 | 0.995 | 0.999 |
| v | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.000 | 0.325 | 0.727 | 1.376 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.82 | 63.657 | 318.3 |
| 2 | 0.000 | 0.289 | 0.617 | 1.061 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 22.33 |
| 3 | 0.000 | 0.277 | 0.584 | 0.978 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 10.22 |
| 4 | 0.000 | 0.271 | 0.560 | 0.941 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 7.173 |
| 5 | 0.000 | 0.267 | 0.559 | 0.920 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.305 | 4.032 | 5.893 |
| 6 | 0.000 | 0.265 | 0.553 | 0.900 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 5.208 |
| 7 | 0.000 | 0.263 | 0.549 | 0.896 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.785 |
| 8 | 0.000 | 0.262 | 0.546 | 0.889 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 4.501 |
| 9 | 0.000 | 0.261 | 0.543 | 0.883 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 4.297 |
| 10 | 0.000 | 0.260 | 0.542 | 0.879 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 4.144 |
| 11 | 0.000 | 0.260 | 0.540 | 0.876 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 4.025 |
| 12 | 0.000 | 0.259 | 0.539 | 0.873 | 1.365 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.930 |
| 13 | 0.000 | 0.259 | 0.538 | 0.870 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.013 | 3.852 |
| 14 | 0.000 | 0.258 | 0.537 | 0.868 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.787 |
| 15 | 0.000 | 0.258 | 0.536 | 0.866 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.733 |
| 16 | 0.000 | 0.258 | 0.535 | 0.865 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.686 |
| 17 | 0.000 | 0.257 | 0.534 | 0.863 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.646 |
| 18 | 0.000 | 0.257 | 0.534 | 0.862 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.611 |
| 19 | 0.000 | 0.257 | 0.533 | 0.861 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.579 |
| 20 | 0.000 | 0.257 | 0.533 | 0.860 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.552 |
| 21 | 0.000 | 0.257 | 0.532 | 0.859 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.527 |
| 22 | 0.000 | 0.256 | 0.532 | 0.858 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.505 |
| 23 | 0.000 | 0.256 | 0.532 | 0.858 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.485 |
| 24 | 0.000 | 0.256 | 0.531 | 0.857 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.467 |
| 25 | 0.000 | 0.256 | 0.531 | 0.856 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.450 |
| 26 | 0.000 | 0.256 | 0.531 | 0.856 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.435 |
| 27 | 0.000 | 0.256 | 0.531 | 0.855 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.421 |
| 28 | 0.000 | 0.256 | 0.530 | 0.855 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.408 |
| 29 | 0.000 | 0.256 | 0.530 | 0.854 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.396 |
| 30 | 0.000 | 0.256 | 0.530 | 0.854 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.385 |
| 40 | 0.000 | 0.255 | 0.529 | 0.851 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 3.307 |
| 60 | 0.000 | 0.254 | 0.527 | 0.848 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.232 |
| 80 | 0.000 | 0.254 | 0.527 | 0.846 | 1.292 | 1.664 | 1.990 | 2.374 | 2.639 | 3.195 |
| 100 | 0.000 | 0.254 | 0.526 | 0.845 | 1.290 | 1.660 | 1.984 | 2.365 | 2.626 | 3.174 |
| 200 | 0.000 | 0.254 | 0.525 | 0.843 | 1.286 | 1.653 | 1.972 | 2.345 | 2.601 | 3.131 |
| ∞ | 0.000 | 0.253 | 0.524 | 0.842 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 3.090 |

Annexes

Annexe N°3 : Valeurs tabulées du critère de Fisher F[n-P, P-1]

| <i>(n - p)</i> degrés de liberté | <i>(p-1)</i> degrés de liberté | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Pr | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 0.25 | 5.83 | 7.50 | 8.20 | 8.58 | 8.82 | 8.98 | 9.10 | 9.19 | 9.26 | 9.32 | 9.36 | 9.41 |
| | 0.10 | 39.9 | 49.5 | 53.6 | 55.8 | 57.2 | 58.2 | 58.9 | 59.4 | 59.9 | 60.2 | 60.5 | 60.7 |
| | 0.05 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 237 | 239 | 241 | 242 | 243 | 244 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 0.25 | 2.57 | 3.00 | 3.15 | 3.23 | 3.28 | 3.31 | 3.34 | 3.35 | 3.37 | 3.38 | 3.39 | 3.39 |
| | 0.10 | 8.53 | 9.00 | 9.16 | 9.24 | 9.29 | 9.33 | 9.35 | 9.37 | 9.38 | 9.39 | 9.40 | 9.41 |
| | 0.05 | 18.5 | 19.0 | 19.2 | 19.2 | 19.3 | 19.3 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 |
| | 0.01 | 98.5 | 99.0 | 99.2 | 99.2 | 99.3 | 99.3 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 |
| 3 | 0.25 | 2.02 | 2.28 | 2.36 | 2.39 | 2.41 | 2.42 | 2.43 | 2.44 | 2.44 | 2.44 | 2.45 | 2.45 |
| | 0.10 | 5.54 | 5.46 | 5.39 | 5.34 | 5.31 | 5.28 | 5.27 | 5.25 | 5.24 | 5.23 | 5.22 | 5.22 |
| | 0.05 | 10.1 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.85 | 8.81 | 8.79 | 8.76 | 8.74 |
| | 0.01 | 34.1 | 30.8 | 29.5 | 28.7 | 28.2 | 27.9 | 27.7 | 27.5 | 27.3 | 27.2 | 27.1 | 27.1 |
| 4 | 0.25 | 1.81 | 2.00 | 2.05 | 2.06 | 2.07 | 2.08 | 2.08 | 2.08 | 2.08 | 2.08 | 2.08 | 2.08 |
| | 0.10 | 4.54 | 4.32 | 4.19 | 4.11 | 4.05 | 4.01 | 3.98 | 3.95 | 3.94 | 3.92 | 3.91 | 3.90 |
| | 0.05 | 7.71 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.94 | 5.91 |
| | 0.01 | 21.2 | 18.0 | 16.7 | 16.0 | 15.5 | 15.2 | 15.0 | 14.8 | 14.7 | 14.5 | 14.4 | 14.4 |
| 5 | 0.25 | 1.69 | 1.85 | 1.88 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.89 |
| | 0.10 | 4.06 | 3.78 | 3.62 | 3.52 | 3.45 | 3.40 | 3.37 | 3.34 | 3.32 | 3.30 | 3.28 | 3.27 |
| | 0.05 | 6.61 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.71 | 4.68 |
| | 0.01 | 16.3 | 13.3 | 12.1 | 11.4 | 11.0 | 10.7 | 10.5 | 10.3 | 10.2 | 10.1 | 9.96 | 9.89 |
| 6 | 0.25 | 1.62 | 1.76 | 1.78 | 1.79 | 1.79 | 1.78 | 1.78 | 1.78 | 1.77 | 1.77 | 1.77 | 1.77 |
| | 0.10 | 3.78 | 3.46 | 3.29 | 3.18 | 3.11 | 3.05 | 3.01 | 2.98 | 2.96 | 2.94 | 2.92 | 2.90 |
| | 0.05 | 5.99 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 4.03 | 4.00 |
| | 0.01 | 13.7 | 10.9 | 9.78 | 9.15 | 8.75 | 8.47 | 8.26 | 8.10 | 7.98 | 7.87 | 7.79 | 7.72 |
| 7 | 0.25 | 1.57 | 1.70 | 1.72 | 1.72 | 1.71 | 1.71 | 1.70 | 1.70 | 1.69 | 1.69 | 1.69 | 1.68 |
| | 0.10 | 3.59 | 3.26 | 3.07 | 2.96 | 2.88 | 2.83 | 2.78 | 2.75 | 2.72 | 2.70 | 2.68 | 2.67 |
| | 0.05 | 5.59 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.60 | 3.57 |
| | 0.01 | 12.2 | 9.55 | 8.45 | 7.85 | 7.46 | 7.19 | 6.99 | 6.84 | 6.72 | 6.62 | 6.54 | 6.47 |
| 8 | 0.25 | 1.54 | 1.66 | 1.67 | 1.66 | 1.66 | 1.65 | 1.64 | 1.64 | 1.63 | 1.63 | 1.63 | 1.62 |
| | 0.10 | 3.46 | 3.11 | 2.92 | 2.81 | 2.73 | 2.67 | 2.62 | 2.59 | 2.56 | 2.54 | 2.52 | 2.50 |
| | 0.05 | 5.32 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.31 | 3.28 |
| | 0.01 | 11.3 | 8.65 | 7.59 | 7.01 | 6.63 | 6.37 | 6.18 | 6.03 | 5.91 | 5.81 | 5.73 | 5.67 |
| 9 | 0.25 | 1.51 | 1.62 | 1.63 | 1.63 | 1.62 | 1.61 | 1.60 | 1.60 | 1.59 | 1.59 | 1.58 | 1.58 |
| | 0.10 | 3.36 | 3.01 | 2.81 | 2.69 | 2.61 | 2.55 | 2.51 | 2.47 | 2.44 | 2.42 | 2.40 | 2.38 |
| | 0.05 | 5.12 | 4.26 | 3.86 | 3.63 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.10 | 3.07 |
| | 0.01 | 10.6 | 8.02 | 6.99 | 6.42 | 6.06 | 5.80 | 5.61 | 5.47 | 5.35 | 5.26 | 5.18 | 5.11 |

العضوية مياه

التجريبية للتخثير الكهربائي

الهدف هذا هو إيجاد أحسن

رودامين B

, قيمة التيار.

دراستها هي التركيز

رياضي

مصطلحات هامة

العلاج، التخثر الكهربائي، أقطاب من الحديد، رودامين B، مياه البحر،

Résumé

L'objectif de ce travail est de procéder à une optimisation mathématique du traitement par électrocoagulation des eaux de mer synthétiques polluées par la Rhodamine B à l'échelle laboratoire en batch.

Deux facteurs sont étudiés : l'intensité de courant et la concentration initiale en colorant.

Un modèle mathématique d'ordre 1 a été établi lors d'une démarche d'utilisation des plans d'expériences.

Mots clés : traitement, électrocoagulation, électrodes en fer, la rhodamine B, eau de mer, plans d'expériences

Abstract

The objective of this work is to make a mathematical optimization of electrocoagulation treatment of polluted synthetic sea by Rhodamine B at scale laboratory batch.

Two factors are studied: the current intensity and the initial concentration of dye.

A mathematical model of order 1 was established during a process of using design of experiments.

Keywords: treatment, electrocoagulation, iron electrodes, rhodamine B, seawater, design of experiments