

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Mme Benslimane Samia

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en chimie industrielle

Option : Génie des procédés

THEME

**ETUDE D'UN REACTEUR D'ELECTROCHLORATION  
CHOIX DE MATERIAU ELECTRODIQUE ET OPTIMISATION**



Soutenu le 26/01/2004 devant le jury composé de :

Président : M.S.Moulay	Professeur	U.Blida
Examineur : M.F.Hannane	Maître de conférence	U.Blida
Examineur : M.N.Moulai.Mostefa	Professeur	C.U.Médéa
Rapporteur : M.A.Kheifia	Maître de conférence	U.Blida

Université de Blida , BP 270, Route de Soumaa, Blida (09000).Tél.025 41 58 50. Fax 0 25 41 78 13

## INTRODUCTION

L'hypochlorite de sodium est un produit dont les applications s'étendent dans beaucoup de domaines, allant des besoins domestiques, à différents secteurs: laiteries, sucreries, papeteries, abattoirs, médecine, pétrochimie, etc. Dans la chaîne de traitements des eaux son introduction en fin de désinfection est une opération plus que nécessaire.

Cet oxydant est le plus souvent fabriqué par **voie chimique** à partir du chlore gazeux et la soude caustique. Dans un monde aussi pollué que le nôtre, l'industriel doit prendre conscience des problèmes liés aux risques de manipulation, de décomposition, stockage et du transport de tels produits oxydants et corrosifs surtout lorsqu'il s'agit de régions chaudes et lointaines. La production par **voie électrochimique** constitue la solution technologique la plus sûre et la mieux adaptée à la réduction de la pollution, puisque l'agent actif est généré sur le lieu même d'utilisation à partir tout simplement de sel, de l'eau et de l'électricité. Les applications de ce procédé s'élargissent et se confirment surtout dans le domaine de chloration des eaux avec le développement de différents systèmes électrochimiques ou « électrochlorateurs ».

Nous retenons des données bibliographiques que la vitesse de formation du produit dépend de plusieurs facteurs (qualitatifs et quantitatifs) à savoir: La température à laquelle se déroule l'électrolyse, La concentration initiale de l'électrolyte, La densité de courant imposée à la cellule d'électrolyse, La durée de l'électrolyse, La surface et la nature des électrodes, la distance inter-électrodes, le pH, etc. Ces facteurs influent à des degrés divers sur la production et il apparaît que malgré les efforts incessants consacrés à cette branche de l'électrochimie, l'hypochlorite de sodium obtenu est toujours de faible concentration.

Notre travail consiste en l'étude des performances de trois électrochlorateurs qui se distinguent par la nature du matériau constituant l'anode ( le titane ruthénié, le platine et le graphite). Nous utilisons comme outil privilégié pour le contrôle judicieux des paramètres influents, la méthode des plans d'expériences, qui avec le minimum d'essais nous permet de faire varier simultanément les paramètres et nous conduit rapidement vers l'optimum.

Notre étude comportera deux parties :

- La première réservée à une étude théorique, elle englobe trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous reportons quelques généralités sur le produit "hypochlorite de sodium", ses applications, ses voies de production.

Une attention particulière sera portée à la technique électrochimique de synthèse. Les différentes techniques de contrôle des espèces chlorées "chlore actif" seront de même citées.

Le second chapitre résume les différents travaux effectués sur les systèmes de production électrochimique de l'hypochlorite de sodium. Dans un troisième chapitre nous exposons les principes de la technique d'optimisation adoptée.

# Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie du département de chimie industrielle de l'université de BLIDA.

L'encadrement a été assuré par **A.Khelifa**, chargé de cours auquel je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance pour m'avoir fait profiter sans réserves de ses connaissances, ses critiques, ses conseils précieux et son aide qui m'ont été d'un grand soutien.

Je remercie Monsieur **S.Moulay**, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de présider le jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **F.Hannane** qui n'a cessé de porter une attention et un intérêt particuliers à mon travail. Il m'a fait bénéficier de sa grande compétence, notamment dans l'application de la technique des plans d'expériences comme outil d'optimisation dans mon travail et pour sa participation au jury de cette thèse.

Monsieur **N.Moulay.Mostefa** a bien voulu examiner ce travail j'en suis très reconnaissante et je le prie d'accepter l'expression de mes vifs remerciements.

Enfin que tous mes collègues tant à l'université qu'au technicum de BLIDA trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie.

# SOMMAIRE

## Introduction

## PARTIE THEORIQUE

### Chapitre I: Généralités

I- : Historique .....	1
I - 2 : Applications de l'hypochlorite de sodium.....	1
I - 2 -1 : Utilisation dans le traitement des eaux... ..	2
I-2-1-1 : Chloration.....	2
I-2-1-2 : L'électrochloration.....	4
a / Electrochloration des eaux potables.....	4
b / Electrochloration des eaux résiduaires.....	4
c / Electrochloration des eaux de chaudières .....	5
I - 2-2 : Applications médicales.....	5
I - 2-3 Blanchiment- Désinfections des sols et surfaces.....	6
I-3 : Procédés de fabrication.....	7
I-3-1 : Procédé chimique.....	7
I-3-2 Procédé électrochimique.....	8
I-4 : Techniques de dosage du chlore actif.....	10
I - 4 -1 : Méthodes volumétriques.....	10
I-4-2 : Méthodes spectroscopiques.....	11
I-4-3 : Méthodes potentiométriques.....	12

### Chapitre II : Synthèse bibliographique

II-1 : Différents types de cellules de production de l'hypochlorite de sodium.....	13
II-1-1 : Cellules à anode en graphite.....	13
II-1-2 : Cellules à anodes métalliques.....	13
* Anode en platine.....	13
* Les anodes dimensionnellement stables DSA.....	13
II-2 : Influence des paramètres opérationnels.....	14
II-2-1 : Effet de la température.....	14
II-2-2 : Effet de la concentration.....	15

## symboles

- $\hat{a}$  : matrice des effets  
 $a_0$  : moyenne des réponses  
 $a_i$  : effet du facteur  $i$   
 $C$  : concentration initiale de l'électrolyte  
 $d$  : distance entre les électrodes  
 $e_i$  : résidu  
 $F$  : rapport de Fisher snedecor  
 $i$  : densité de courant  
mol/l : moles par litre  
 $N$  : nombre des essais  
 $R^2$  : coefficient de corrélation  
 $S_a$  : surface de l'anode  
 $S_c$  : surface de la cathode  
 $T$  : température de l'électrolyte  
 $t$  : durée de l'électrolyse  
v.c.r : variables centrées réduites  
 $X$  : matrice de calcul des effets  
 $x$  : variable centrée réduite  
 $y$  : concentration en chlore actif
- $\Delta_i$  : écart d'ajustement  
 $\sigma$  : erreur expérimentale

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION

L'hypochlorite de sodium est un produit dont les applications s'étendent dans beaucoup de domaines, allant des besoins domestiques, à différents secteurs: laiteries, sucreries, papeteries, abattoirs, médecine, pétrochimie, etc. Dans la chaîne de traitements des eaux son introduction en fin de désinfection est une opération plus que nécessaire.

Cet oxydant est le plus souvent fabriqué par **voie chimique** à partir du chlore gazeux et la soude caustique. Dans un monde aussi pollué que le nôtre, l'industriel doit prendre conscience des problèmes liés aux risques de manipulation, de décomposition, stockage et du transport de tels produits oxydants et corrosifs surtout lorsqu'il s'agit de régions chaudes et lointaines. La production par **voie électrochimique** constitue la solution technologique la plus sûre et la mieux adaptée à la réduction de la pollution, puisque l'agent actif est généré sur le lieu même d'utilisation à partir tout simplement de sel, de l'eau et de l'électricité. Les applications de ce procédé s'élargissent et se confirment surtout dans le domaine de chloration des eaux avec le développement de différents systèmes électrochimiques ou « électrochlorateurs ».

Nous retenons des données bibliographiques que la vitesse de formation du produit dépend de plusieurs facteurs (qualitatifs et quantitatifs) à savoir: La température à laquelle se déroule l'électrolyse, La concentration initiale de l'électrolyte, La densité de courant imposée à la cellule d'électrolyse, La durée de l'électrolyse, La surface et la nature des électrodes, la distance inter-électrodes, le pH, etc. Ces facteurs influent à des degrés divers sur la production et il apparaît que malgré les efforts incessants consacrés à cette branche de l'électrochimie, l'hypochlorite de sodium obtenu est toujours de faible concentration.

Notre travail consiste en l'étude des performances de trois électrochlorateurs qui se distinguent par la nature du matériau constituant l'anode ( le titane ruthénié, le platine et le graphite). Nous utilisons comme outil privilégié pour le contrôle judicieux des paramètres influents, la méthode des plans d'expériences, qui avec le minimum d'essais nous permet de faire varier simultanément les paramètres et nous conduit rapidement vers l'optimum.

Notre étude comportera deux parties :

- La première réservée à une étude théorique, elle englobe trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous reportons quelques généralités sur le produit "hypochlorite de sodium", ses applications, ses voies de production.

Une attention particulière sera portée à la technique électrochimique de synthèse. Les différentes techniques de contrôle des espèces chlorées "chlore actif" seront de même citées.

Le second chapitre résume les différents travaux effectués sur les systèmes de production électrochimique de l'hypochlorite de sodium. Dans un troisième chapitre nous exposons les principes de la technique d'optimisation adoptée.

# **CHAPITRE I : GENERALITES**



### I-1 : Historique

L'hypochlorite de sodium est l'un des premiers désinfectants après bien sûr le « chlore gazeux », auquel on a fait appel jadis. Il a prouvé son efficacité en faisant régresser d'une manière spectaculaire le danger présenté par les épidémies d'origine hydrique des siècles passés (typhoïde, choléra). L'origine de l'hypochlorite de sodium remonte à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle lorsque le chimiste Carl Schelle [1] synthétisa le chlore gazeux en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse. Cette découverte de Schelle a été annoncée par le chimiste français Claude Berthollet qui était le premier à avoir utilisé le chlore pour blanchir le coton. Ce dernier a même produit le chlore en faisant réagir le bioxyde de manganèse avec le chlorure de sodium et l'acide sulfurique. Les avantages et les applications du chlore s'étalèrent rapidement dans plusieurs domaines industriels : textile, papeterie, traitement des eaux. La demande de ce dernier par l'industrie chimique a été importante. En France 16 usines produisent dont deux seulement fournissent environ 50% de la production totale qui est de l'ordre de 400 000 tonnes par an [2]. Cependant, le chlore étant un gaz caractérisé par une odeur irritante voire suffocante, il est hautement toxique. C'est le premier gaz de combat (guerre mondiale 1914). Il provoque très vite de l'irritation et une toux violente et, à une concentration suffisante, une asphyxie fatale. Il a alors engendré plusieurs dangers et de sérieux problèmes de santé à plusieurs milliers d'ouvriers. Son pouvoir chlorant est supérieur à son pouvoir oxydant, il entraîne la formation de dérivés organiques chlorés, présentant des risques sérieux pour la santé (trichloroalcanes, chlorophénols). C'est ce fait qui a orienté la plus part des travaux à la recherche d'un produit de désinfection et de blanchiment autre que le chlore.

En 1792, dans une manufacture de produits chimiques qui était installée sur le site de l'actuel quartier de Javel, Berthollet a préparé l'hypochlorite de sodium en faisant barboter le chlore dans la potasse et commercialisa le produit en France sous le nom « eau de Javel ».

En 1820 Le pharmacien français Labarraque [3] remplaça la potasse par la soude qui est moins chère, et ce dernier procédé demeura le prédominant dans le monde jusqu'à nos jours.

## I-2 : Applications de l'hypochlorite de sodium

### I-2-1 : Utilisation dans le traitement des eaux

L'utilisation de l'hypochlorite de sodium dans le traitement des eaux date de la première guerre mondiale [4], lorsque le colonel et directeur du service des eaux de l'armée « Bruneau Varella », ne disposant plus d'eau potable, mélangea de l'eau de Javel à l'eau de Meuse pour abreuver ses troupes assiégées. Les vertus désinfectantes ne furent mises en évidence que de longues années après. Le développement démographique et la concentration des activités industrielles ont lancé d'énormes travaux hydrauliques soit pour fournir de l'eau potable, soit pour évacuer les eaux usées. Les eaux souterraines sont filtrées par le sol, elles sont généralement d'excellente qualité physico-chimique et bactériologique, elles deviennent insuffisantes et n'assurent plus les besoins globaux de la société. Les eaux de surface sont troubles et colorées, la pollution découlant des activités de l'homme vient compliquer leur composition en leur véhiculant des substances toxiques. Le recours à ces dernières nécessite un traitement.

La philosophie du traitement des eaux [5] consiste à appliquer selon la qualité de la source, une chaîne de traitements dont on distingue :

- Les prétraitements physiques (dégrillage, tamisage, dessablage)
- Les traitements radicaux (coagulation, décantation, filtration, désinfection)
- les traitements d'affinage (adsorption sur charbon actif, addition de substances anticorrosives)

#### I-2-1-1 : Chloration

Bien que le traitement de l'eau par les agents coagulants et par filtration contribue de façon importante à améliorer la qualité de l'eau, une désinfection aux moyens d'oxydants est donc nécessaire. La chloration est cependant reconnue comme un moyen très sûr de traitement final des eaux potables. Son principal intérêt par rapport à des techniques comme l'ozonation et en complément de celles-ci, est que la rémanence du chlore libre permet une désinfection plus durable que l'ozonation, ce qui est utile

pour éviter la recontamination des eaux dans les réseaux de distribution, surtout en période de faible demande [6].

On peut réaliser la chloration des eaux de diverses manières. Cela dépendra de la qualité de l'eau et les objectifs visés

On entend par chloration l'utilisation du chlore ou les hypochlorites en amont et au sein de la chaîne de traitements.

- Selon que l'hypochlorite est injecté dans l'eau brute avant tout traitement, on distingue :
  - \* La pré- chloration
  - \* La post- chloration
- Selon l'importance du dosage de chlore, on distingue :
  - \* La chloration simple
  - \* La chloration au point critique
  - \* La surchloration
- Quant aux composés utilisés que ce soit le chlore ou l'hypochlorite de sodium:

#### **Chloration au moyen de l'hypochlorite de sodium.**

Quand le chlore est introduit dans l'eau il se produit une dismutation selon la réaction :



Il se produit la même réaction lorsque le réactif de départ est l'hypochlorite de sodium.



Par ailleurs l'hypochlorite de sodium a les mêmes propriétés oxydantes et germicides que le chlore libre provenant du chlore gazeux. Il abat suffisamment les composés organiques et minéraux, de plus son emploi ne présente pas les dangers que soulève l'emploi du chlore gazeux et n'exige pas d'appareillages compliqués.

Il n'empêche qu'il reste toujours une solution très alcaline et très corrosive, elle doit être entreposée et utilisée avec toutes les précautions appropriées. Il faut de même rajouter que les solutions d'hypochlorite de sodium sont instables dont le stockage pour de longues durées et le transport sont à éviter.

### **I-2-1-2 : L'électrochloration**

C'est une technique issue des procédés électrochimiques, elle propose des solutions technologiques beaucoup moins lourdes que la chloration. L'électrochloration consiste à former l'ion actif sur le lieu même d'utilisation, ou « sur site », par simple électrolyse de saumure ou d'eau de mer dans des **électrochlorateurs**. Ces derniers sont constitués d'un assemblage de cellules et l'électrolyte circule dans des espaces inter-électrodes où s'effectue l'électrolyse [7].

#### **a / Electrochloration des eaux potables**

Un électrochlorateur placé dans un réseau de distribution ayant déjà subi des traitements de purification (coagulation, sédimentation, filtration) consiste à effectuer une chloration simple par une injection de l'hypochlorite généralement unique. C'est un moyen d'affinage, il assure un résiduel de désinfectant dans le réseau, évitant toutes reviviscences bactériennes.

#### **b / Electrochloration des eaux résiduaires.**

Les eaux résiduaires sont le plus souvent d'origine industrielle. Elles véhiculent plusieurs polluants, de nature minérale ou organique (bactéries, virus, pesticides, l'ammonium, nitrates, phosphates, fer, manganèse..). Ces substances toxiques sont déversées dans les cours d'eau et dans la mer. Face au risque de contamination bactériologique et des activités conchylicoles, de tels électrochlorateurs, alimentés en eau de mer proposent une solution qui exige des dépenses d'exploitation très inférieurs à la construction d'un émissaire de grande longueur. La quantité de chlore devant être consommée n'est pas négligeable. L'électrochloration doit être effectuée au point critique [6,8,9].

Dans un premier temps le chlore forme des composés de substitution, les chloramines qui constituent le chlore résiduel combiné. Dans un second temps, une dose accrue de chlore détruit ces chloramines en les oxydant en azote gazeux. Le minimum de la courbe est appelé point de rupture (de l'anglais break-point ou point critique). En pratique il est atteint par l'addition de 7 à 10 mg de chlore par mg d'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  présent dans l'eau brute. En deçà de ce point, le chlore résiduel est sous forme combinée, au delà il est essentiellement sous forme libre. Le traitement doit donc être effectué à des doses supérieures à celle du point critique.

### c / Electrochloration des eaux de chaudières

La lutte contre le phénomène de **colmatage** est une application essentielle de l'électrochloration [7]. Les eaux des circuits de chauffage et de refroidissement nécessitent un affinage plus radical, c'est le cas des centrales électriques et thermiques implantées en bord de mer ou en mer. On y assiste à des proliférations végétales et animales (accrochage des vers, moules, larves, et algues aux supports et parois)

On distingue pour ce phénomène :

#### \* La chloration discontinue (chloration choc)

Elle est à haute dose de 5 à 6 ppm pendant 20 à 30 minutes quatre à six fois par jour. Elle élimine les larves, les algues et la plus part des animaux pouvant proliférer, mais seulement quant ils sont à leur stade larvaire.

#### \* La chloration continue

A faible dose, mais plus efficace, entre 1 à 2 ppm, elle est en tout cas indispensable pour éliminer les moules et mollusques qui se protègent en fermant leurs valves.

### I- 2-2 : Applications médicales.

L'hypochlorite de sodium est une excellente arme de guerre, anti-bactériologique. Ce produit agit sur les micro-organismes en détruisant l'enveloppe qui protège les germes des agressions.

Cette dernière éclate instantanément, ce qui détruit le germe qu'il soit bactérie ou virus. Rien ne résiste à l'hypochlorite de sodium pas même le virus du HIV. Pour le virus du HIV et HBV selon les professeurs de l'institut Pasteur [10,11,12] indiquant que la neutralisation d'une goutte de sang contaminée par HIV est réalisée en 2 min avec un volume équivalent en eau de Javel à  $10\text{g/dm}^3$  alors qu'il faut 20 min pour HBV. Le pouvoir virucide est variable d'un virus à l'autre. L'action germicide du produit sur les salmonelles et autres bacilles pathogènes d'origine intestinale est plus rapide que sur les bactéries coliformes. Quant au pouvoir virulicide, la résistance des virus est très variable. D'autres solutés plus complexes peuvent être créés à partir de l'hypochlorite de sodium c'est l'exemple du soluté de « Dakin » utilisé aussi pour les applications médicales [13,14,15,16]. Le « Dakin » est un antiseptique largement utilisé pour son activité bactéricide, fongicide, virucide sur la peau saine ou lésée et sur les muqueuses. Le soluté Dakin est à 5g de chlore actif par litre soit 1.6° chlorométrique. Il apporte un réel avantage, son utilisation est très fréquente, que ce soit en milieu hospitalier ou pour un usage familial.

### I-2-3 Blanchiment- Désinfections des sols et surfaces

L'utilisation de l'hypochlorite de sodium dans le blanchissage est bien connue, ainsi que son action destructive sur les colorants. A un degré chlorométrique de 25°, il est utilisé pour le blanchiment de la pâte Alfa. On peut avec ce produit effectuer une décoloration, au moins partielle des eaux brutes [17]. L'hypochlorite de sodium est largement utilisé pour le nettoyage des surfaces, matériel, sols, lavabos, etc.

**I-3 : Procédés de fabrication.****I-3-1 : Procédé chimique.**

L'hypochlorite de sodium est le plus souvent fabriqué en faisant réagir le chlore gazeux sur une solution de soude caustique en léger excès [18]. On obtient un mélange équimolaire de NaCl et de NaClO en solution aqueuse :



$$\Delta\text{H}^\circ_{298} = -103\text{Kj/mole}$$

Dans la plus part des installations modernes spécialement conçues pour la fabrication de l'hypochlorite de sodium à grande échelle, les produits des réactions primaires anodiques et cathodiques sont isolés de la cellule électrolytique chlore, soude, et sont mis en contact pour réagir dans une installation auxiliaire. L'hypochlorite de sodium est également obtenu comme sous produit de l'électrolyse de chlorure de sodium. Les solutions appauvries en NaCl contiennent du chlore dissous, avant d'être recyclées, elles sont déchlorées. Le chlore produit, traité par la soude, donne à nouveau l'hypochlorite. On obtient généralement par cette voie chimique des concentrations de 12.5 à 25% de chlore actif. La réaction est fortement exothermique. Elle nécessite une réfrigération continue lors de la chloration, afin de réduire toute élévation de température fatale à la qualité du produit (dismutation des ions hypochlorites en chlorates et chlorures). On peut également obtenir de l'hypochlorite de sodium en ajoutant du carbonate de soude à une solution claire de chlorure de chaux. [19].



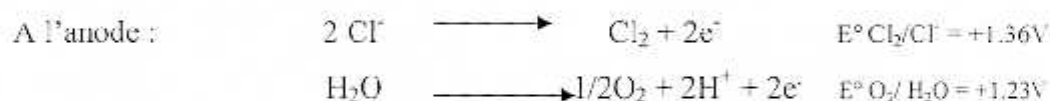
**I-3-2 Procédé électrochimique**

L'hypochlorite de sodium peut être synthétisé sur le lieu même d'utilisation (sur site) par simple électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (saumure) ou eau de mer dans des cellules dépourvues de séparation [ 20,21].

Au cours de l'électrolyse les espèces présentes en solution sont : les molécules d'eau, l'ion sodium  $\text{Na}^+$ , l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ . Les couples redox susceptibles d'intervenir  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .

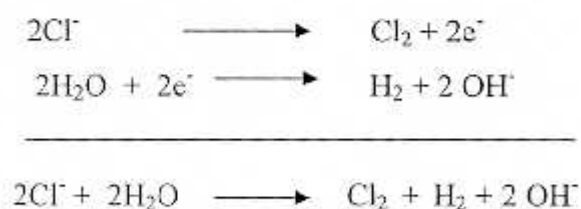


Le potentiel du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  est très négatif, l'ion sodium est très difficile à réduire. Seul l'hydrogène gazeux est recueilli à la cathode.



La surtension du dégagement d'oxygène étant relativement élevée par rapport à celle du dégagement du chlore, seul le chlore gazeux est recueilli à l'anode.

Le bilan de l'électrolyse :





La diffusion, des ions  $\text{OH}^-$  du compartiment cathodique vers l'anode et du chlore dissous, formé à l'anode, produit la réaction de formation de l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  au sein de la solution .

#### I-4 : Techniques de dosage du chlore actif

Bien qu'il existe plusieurs procédés de désinfection, l'hypochlorite de sodium demeure pour les experts de la santé publique un produit de choix. L'organisation mondiale de la santé O.M.S. préconise une concentration finale en chlore libre (acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ ) inférieure à 5 mg/l pour l'eau potable ou avant tout rejet dans la nature [22, 23,24]. La présence d'autres espèces chlorées telles que les chlorates  $\text{ClO}_3^-$ , les perchlorates  $\text{ClO}_4^-$  a été signalée dans l'eau traitée par l'hypochlorite de sodium. La santé du consommateur se trouve ainsi doublement exposée car l'eau, insuffisamment traitée, présentera d'une part un risque de propagation de maladies à transmission hydrique et d'autre part un risque de toxicité chronique (mutagénicité, cancérogénicité). Cependant la législation de plus en plus stricte impose le bon contrôle et la détermination sélective de ces substances chlorées :  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  dans les solutions d'hypochlorite de sodium, chose qui a lancé de nombreux travaux pour la mise au point de différentes techniques de contrôle. Dans la pratique, il existe plusieurs méthodes de contrôle des espèces chlorées allant des analyses volumétriques (dosage simple) aux méthodes potentiométriques.

##### I-4-1 : Méthodes volumétriques

Nous nous sommes limités à une méthode de dosage de l'hypochlorite simple, rapide et précise qui est l'iodométrie [25].

Elle est basée sur l'iode qui a une double utilisation  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $E^\circ = +0.54\text{V}$ . Une série de couples oxydants peut être réduite par  $\text{I}^-$ , ce sont tous les couples ayant un potentiel  $E^\circ$  supérieur à + 0.54V/ENH tel que le couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ . Il existe également une série de couples réducteurs susceptibles d'être oxydés par l'iode  $\text{I}_2$ , ce sont les couples ayant un potentiel  $E^\circ$  inférieur à + 0.54V, tel que le couple  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

L'hypochlorite de sodium est un oxydant en milieu acétique. Il agit sur l'iodure de potassium avec libération d'iode selon la réaction globale :



L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium :



Le nombre d'équivalents de thiosulfate est égal au nombre d'équivalents d'iode qui correspond au nombre d'équivalents de la solution d'hypochlorite. La formule de calcul de la concentration du chlore actif en grammes /litre est la suivante :

$$\text{g/l de chlore actif} = V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3} \times 35,5$$

$V_{Na_2S_2O_3}$  : volume de  $Na_2S_2O_3$  titrant.

$N_{Na_2S_2O_3}$  : Normalité de  $Na_2S_2O_3$  titrant.

$$\text{Degré chlorométrique} = \text{g/l de chlore actif} / 3,17$$

#### **I-4-2 : Méthodes spectroscopiques**

##### *Analyse spectrale U.V*

Les propriétés spectrales peuvent être utilisées pour déterminer les espèces chlorées [24]. En effet les ions hypochlorites, présents dans la solution, absorbent dans l'U.V et suivent la loi de Beer Lambert  $I = I_0 e^{-k.l.c}$  dans la gamme de concentration 1 – 50 ppm. Il est à noter que les chlorures absorbent à des longueurs d'ondes inférieures à 200nm et n'interfèrent pas dans le domaine étudié. Les mesures sont faites avec un spectrophotomètre.

L'expérience a montré que les spectres d'absorption de  $HClO$  et  $ClO^-$  présentent une zone d'absorption commune, située dans la bande 220 – 280 nm.

$HClO$  n'absorbe pas au-dessus de 280 nm et  $ClO^-$  possède un maximum d'absorption à 290nm.

**I-4-3 : Méthodes potentiométriques**

Depuis le développement des électrodes sélectives à membranes, les mesures potentiométriques [26, 27,28] sont devenues de très importantes méthodes de mesure physico-chimique (citons le cas des capteurs potentiométriques ou microélectrodes appliquées au domaine de l'analyse des eaux potables). Ces méthodes de détermination de concentration, exploitent la relation de Nernst, reliant le potentiel d'une électrode à l'activité de l'espèce en solution. Les mesures s'effectuent en milieu liquide fournissant un moyen commode et rapide de caractérisation. Elles sont sélectives avec une sensibilité qui n'est pas très grande. Elles sont aussi précises que les méthodes directes.

**CHAPITRE II**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## II-1 : Différents types de cellules de production de l'hypochlorite de sodium

### II-1-1 : Cellules à anode en graphite

Les cellules de DE NORA et de HASS-OTTEL sont des exemples typiques de cellules utilisant des électrodes en graphite [19]. En effet ce matériau présente : une résistance électrique peu élevée et une bonne résistance mécanique. Il est facile à usiner et peu coûteux mais n'autorisant que des densités de courant inférieures à  $15\text{A/dm}^2$ .

Par ailleurs, le graphite possède une faible surtension pour la décharge des ions chlorures et il est caractérisé par une porosité moyenne comprise entre 19 et 25% [7]. Cette porosité est responsable du phénomène de dégradation de ce matériau lors de l'électrolyse. Par effritement, la distance inter électrode augmente, d'où l'augmentation de la consommation énergétique. La durée de vie de ce type d'électrodes est courte (6 - 24mois). Le prix de maintenance pour un remplacement périodique se trouve augmenté aussi.

### II-1-2 : Cellules à anodes métalliques

#### \* Anode en platine

Le platine est sans doute le matériau le plus résistant, mais aussi le plus coûteux, ce qui a limité son emploi pour ce type de cellules. Il est tout de même utilisé comme revêtement sous forme de couche très fine à la surface de plaques de métaux résistants tels que le titane. La cellule KELLNER [29] fournit un exemple caractéristique de cellules à électrodes horizontales fournissant des concentrations en chlore actif ne dépassant guère  $20\text{g/l}$ .

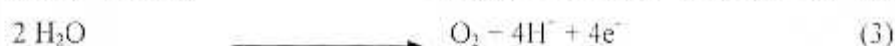
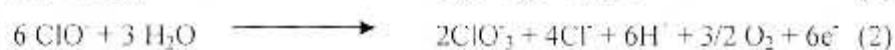
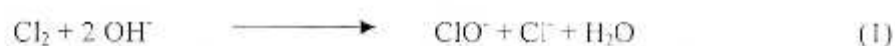
#### \* Les anodes dimensionnellement stables DSA

Suite aux développements de la métallurgie, et des techniques de revêtement issues de l'électrochimie, les systèmes de production de l'hypochlorite de sodium ont pu bénéficier de nouvelles anodes à base de titane revêtu de Pt,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  ou  $\text{RuO}_2$  nommées communément DSA (anodes dimensionnellement stables)[30]. Ces anodes moins chères que le platine et plus résistantes que le graphite ont été développées en 1968 par Henry Beer en collaboration avec DE NORA [31].

Leur commercialisation a révolutionné le monde de l'industrie du chlore et de ses dérivés et plus particulièrement celui des générateurs électrochimiques d'hypochlorite. Ces anodes sont donc dimensionnellement stables: assurant une distance inter-électrode constante. Elles ont un effet électrocatalytique: favorisant l'oxydation des chlorures et ralentissant le dégagement d'oxygène. Elles autorisent des densités de courant élevées (40 - 60 A/dm<sup>2</sup>) et une durée de vie de (5 - 8ans) [7].

## II-2 : Influence des paramètres opératoires

La réaction principale de formation de l'hypochlorite de sodium (1) est toujours accompagnée de réactions compétitives d'oxydation anodique [34,35,36] et de réduction cathodique [37] qui constituent des pertes limitant la production, par formation de chlorates et d'oxygène.



La cinétique de ces réactions parasites dépend des conditions opératoires.

Si on veut améliorer la production, on doit minimiser ces réactions, autrement dit, chercher les paramètres opératoires optimaux qui conduiraient à la concentration maximale d'hypochlorite. La littérature rapporte un grand nombre de travaux orientés sur l'étude de ces paramètres opératoires.

### II-2-1 : Effet de la température

L'effet de la température sur la production en chlore actif a été étudié par A.Kraft [38] dans le domaine 10 – 60°C. L'auteur avait utilisé deux types d'anodes, le titane platiné et le titane recouvert d'oxyde d'iridium. Il a effectué l'électrolyse sous une densité de 15mA/cm<sup>2</sup> et une concentration en chlorure de sodium de 150 mg/dm<sup>3</sup>. Il a obtenu une meilleure production entre (10-25°C).

En pratique pour l'électrochloration des eaux, cette croissance linéaire permet d'ajuster la quantité du chlore actif en fonction du changement de la qualité de l'eau à savoir (la demande en chlore).

Des essais mettant en évidence l'effet de la densité de courant sur la production en chlore actif ont été réalisés par Janssen et al, avec une solution en chlorure de sodium de  $100\text{mol/m}^3$ , un  $\text{pH}=8$  et une température de  $25^\circ\text{C}$ . L'auteur a noté entre  $10\text{-}20\text{A/dm}^2$  une augmentation de la concentration en chlore actif avec la densité de courant. A des densités supérieures à  $30\text{A/dm}^2$ , il a noté une diminution de la concentration en chlore actif avec formation de chlorates et d'oxygène.

Dans leur article [44] M.Aziz et M.Islam ont étudié le paramètre densité de courant dans le domaine  $375\text{-}625\text{A/dm}^2$  et pour une concentration en sel  $4\text{M}$ . Les résultats étaient très concluants. Avec une augmentation de la densité de courant, la production en chlore actif augmente alors que le rendement en courant diminue. Les auteurs proposent pour cette perte en courant deux explications: Une augmentation de la vitesse d'oxydation des hypochlorites en chlorates, ou un dégagement intense du chlore inutilisé pour la production du chlore actif

#### II-2-4 : Effet de la durée de l'électrolyse

Janssen et al [34] ont présenté des résultats intéressants concernant ce paramètre. Ils ont effectué deux électrolyses à des densités de courant différentes  $27,6$  et  $55,4\text{ A/dm}^2$ . La concentration initiale de l'électrolyte étant  $100\text{mol/m}^3$  et un  $\text{pH}=10$ . Les auteurs ont observé pendant une durée d'électrolyse d'une heure une augmentation de la production. Par ailleurs dans les travaux effectués par M.Aziz et M Islam [44], la production augmente pour une certaine durée puis diminue. Ils avaient expliqué cela par la formation de chlorates.

#### II-2-5 : Effet de la nature de l'anode

L'effet de la nature de l'anode sur la production en chlore actif a été étudié par l'article de L.Ponto [53]. Il a été parmi les premiers à avoir publié les résultats d'une étude comparative de deux types d'anodes les DSA et le titane platiné.



Dans un premier temps il a étudié l'effet des DSA sur l'oxydation des chlorures avec un dispositif très simple. L'anode est une plaque en titane recouvert de dioxyde de ruthénium de dimensions (80x500mm), la cathode en titane, sa surface a été spécialement préparée. La distance inter électrode est de 2 mm. L'auteur a pu noter des résultats supérieurs à ceux obtenus avec une anode en Titane platiné; des conversions élevées sont atteintes avec des concentrations faibles en chlorure de sodium. Au vu de ces résultats, L.Ponto a ensuite étudié l'optimisation d'un générateur commercial. La cellule électrolytique avait une disposition concentrique avec une hauteur de 50 cm et de 5 cm de diamètre, l'anode est un tube en titane platiné, la cathode une tige en graphite de 24 mm de diamètre. La distance inter électrode a été fixée à 12 mm. En effectuant des essais préliminaires sur cette cellule, l'auteur avait remarqué que la concentration de 50g/h exigée pour cette unité ne pourrait jamais être obtenue et il ne pouvait excéder des valeurs de l'ordre de 20g/h. Il avait repris la cellule précédente en remplaçant l'anode en titane platiné par les DSA. Il a réduit la distance inter électrode de 12 mm à 4 mm. L'auteur a effectué une série d'expériences en faisant varier la densité de courant et la concentration de l'électrolyte. Avec ce type d'anode la capacité de 50g/h a été atteinte aisément. L'auteur a comparé les performances des deux cellules en effectuant deux essais dans les mêmes conditions opératoires :

La densité de courant  $10A/dm^2$ , la concentration en chlorure de sodium  $0.09mol/l$

	$C_{ClO_2^-}$ mol/dm <sup>3</sup>	$C_{ClO_3^-}$ mol/dm <sup>3</sup>
Anode dimensionnellement stable	0.0385	0.0016
Anode en titane platiné	0.097	0.009

Apparemment en comparaison avec une anode en titane platiné, les DSA catalysent l'oxydation des chlorures, produisant des solutions d'hypochlorite de sodium plus concentrées avec de concentration en chlorates insignifiantes.

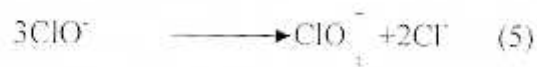
Kelshall [41] a entrepris une étude sur la production de l'hypochlorite de sodium sur des cellules à électrodes en plaques parallèles, il s'est intéressé à un autre type d'anodes le titane recouvert d'oxyde de plomb.

Ces anodes sont caractérisées par une bonne conduction, une grande stabilité (insolubles), une forte surtension au dégagement de l'oxygène et une faible surtension au dégagement du chlore, et une grande résistance à la corrosion. L'auteur a préparé l'anode par électrodéposition du  $\text{PbO}_2$  sur le titane à partir de bains électrolytiques. Il a effectué l'électrolyse à une concentration en sel de  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ , une densité de  $20 \text{ A/dm}^2$  et une température de  $15^\circ\text{C}$ . Sous ces conditions, ce type de cellules a fourni une concentration en chlore actif de  $4 \text{ g/l}$ .

### II-3 Décomposition de l'hypochlorite de sodium

Au moment où les efforts étaient concentrés sur l'optimisation de nouvelles cellules de production de l'hypochlorite de sodium sur site, certaines idées étaient orientées vers l'étude de la cinétique et les mécanismes de la décomposition du produit. Récemment, C. Adam et G. Gordon ont effectué une étude de la stabilité de la solution d'hypochlorite de sodium [54,55].

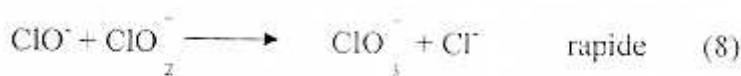
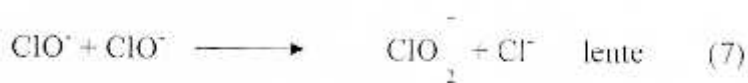
Selon les auteurs, la réaction de décomposition de l'hypochlorite de sodium en chlorates s'écrit sous la forme suivante :



C'est une réaction lente du second ordre par rapport à l'ion actif  $\text{ClO}^-$ , se déroulant entre  $40^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ . La loi cinétique de disparition de  $\text{ClO}^-$  s'écrit :

$$-d[\text{ClO}^-]/dt = 3k[\text{ClO}^-]^2 \quad (6)$$

La décomposition de  $\text{ClO}^-$  implique l'ion chlorite  $\text{ClO}_2^-$  comme produit intermédiaire selon le mécanisme réactionnel suivant :



Ils ont remarqué que 95% de la décomposition de l'ion hypochlorite est due aux réactions consécutives ci-dessus. La réaction de formation de l'oxygène à partir de la décomposition des solutions pures d'hypochlorite de sodium est une réaction très lente



- L'ion hypochlorite est un oxydant fort, il est susceptible d'oxyder l'eau selon la réaction (9). Bien que cette réaction soit lente, c'est elle qui limite la durée d'utilisation des solutions du produit. La décomposition dépend de plusieurs facteurs [1] à savoir :

- **La teneur en chlore actif**

Plus la teneur en chlore actif est élevée, moins bonne est la stabilité la limite d'utilisation de l'eau de javel diluée est de un an, et de 3 mois pour les extraits de javel.

- **Effet de la température**

La stabilité des solutions d'hypochlorite de sodium diminue en fonction de la température. Ce paramètre favorise surtout la formation des ions chlorates. La dépendance des constantes d'activation est donnée par l'équation :

$$\ln K = \Delta S / R - E_a / RT - \ln T + 24,76 \quad (10)$$

$\Delta s$  : Entropie

$E_a$  : Energie d'activation

T : Température absolue

K : Constante de vitesse (L/mol.s)

R : Constante des gaz.

Le tableau englobe les différents paramètres d'activation des différentes réactions de décomposition.

Réaction	Constante de vitesse L/mol.s	$E_a$ (J/mol)	$\Delta s$ J/mol.K
6	$k_6$	118.3	-20.2
9	$k_9$	135.3	9.8

- **Effet de la présence d'ions métalliques**

Des catalyseurs tels que le Co, Cu, Ni, Mn, Fe, augmentent considérablement la décomposition de l'hypochlorite de sodium, lorsqu'ils sont sous forme d'impuretés dans le produit

- **Effet du pH**

Un pH voisin de 11 est suffisant pour obtenir une bonne stabilité. A  $\text{pH} < 5$  (l'équilibre 11) est déplacé avec la libération du chlore.



D'où la nécessité de ne pas employer l'eau de javel en présence de produits acides.

- **Effet de la lumière**

La lumière du jour, le rayonnement U.V augmentent la décomposition de l'eau de javel d'où la conservation dans des récipients opaques non métalliques.

Il est tout à fait clair que malgré les grandes investigations apportées à ce procédé, le peu reste connu sur certains paramètres et de nouvelles possibilités peuvent être dévoilées.

**CHAPITRE III**  
**PLANIFICATION DES EXPERIENCES**

### III-1 : Principe de la technique des plans d'expériences

Soit un système à étudier (figure III.1), il peut être un produit, un procédé de fabrication ou un dispositif expérimental quelconque etc. Il est caractérisé par des variables d'entrée  $x_1, x_2, \dots, x_k$  appelées {facteurs} et une (ou plusieurs) variable de sortie  $y$  appelée (réponse).

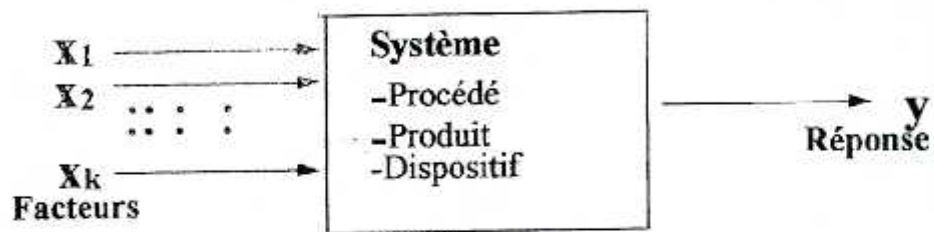


Figure III.1: représentation du système étudié

La méthode classique de conduite des essais recherche l'effet des différents facteurs d'une manière séquentielle et souvent non planifiée. Elle consiste à changer le niveau d'un seul facteur d'un essai à l'autre, les niveaux de tous les autres sont fixés à des valeurs constantes, c'est la technique du "un facteur à la fois" [56,57]. Les essais sont réalisés en donnant plusieurs niveaux au facteur étudié. La réponse choisie est mesurée pour chacun des niveaux de ce facteur et l'on trace la courbe de la réponse  $y$  en fonction du facteur étudié. Le premier facteur étant étudié, on recommence la même procédure avec tous les autres facteurs. Sans parler du grand nombre d'essais qu'il faut réaliser, la réponse obtenue n'est pas nécessairement optimale. Un autre gros inconvénient est que les interactions entre les facteurs sont complètement ignorées. Alors que dans la méthode des plans d'expériences tous les facteurs influents sont étudiés en même temps, on cherchera seulement à définir de manière expérimentale la relation  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  entre la réponse et les différents facteurs sans se préoccuper des phénomènes physiques ou chimiques qui régissent cette relation [58].

Cette relation est généralement un modèle polynomial dont les coefficients traduisent exactement, les effets et les interactions entre les paramètres.

Les facteurs peuvent être quantitatifs ( pression, température, débit etc....) ou qualitatifs ( nature d'un catalyseur A,B ou C, nature d'un procédé continu ou discontinu, etc.). Les valeurs des facteurs sont appelées niveaux, les niveaux d'un facteur qualitatif sont appelés des modalités. Dans le cas où le facteur peut être fixé à un niveau prédéterminé au cours des essais, celui-ci sera qualifié de facteur maîtrisable.

Les questions auxquelles on cherche à répondre sur le plan pratique au moyen des plans d'expériences sont les suivantes :

- 1- Minimiser le nombre d'expériences
- 2- Parmi les facteurs retenus a priori, quels sont ceux qui ont une influence sur la réponse étudiée.
- 3- Parmi les facteurs ayant une influence réelle sur la réponse quels sont ceux qui sont réellement importants (hiérarchisation de l'influence des facteurs)
- 4- Quelles valeurs donner aux facteurs influents pour que la réponse étudiée soit optimisée.
- 5- Comment neutraliser ou minimiser les facteurs non connus ou non maîtrisables ou coûteux à maîtriser.

### **III-2 : Plans factoriels complets - Notions de base [56]**

#### **a/ Variables centrées réduites**

Pour présenter les essais, on symbolise le niveau bas de chaque facteur par (-1) et le niveau haut par (+1). L'intérêt des (v.c.r) est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenus et quels que soient les facteurs et leurs unités. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité.



**b/ Domaine expérimental**

Il s'agit de délimiter le domaine d'intérêt de l'étude en commençant par définir le domaine de variations des facteurs et les niveaux correspondants. On peut donner une représentation géométrique du domaine d'étude (carré, cube, hypercube...)

**c/ Modèle**

La technique des plans d'expériences propose pour la modélisation des résultats des essais la forme du développement limité en série de Taylor de la forme:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_{ij} + \dots + \sum a_{ijl} x_i x_j x_l + \dots$$

On appelle : le coefficient  $a_0$  terme constant, les coefficients  $a_i$  effets linéaires, les coefficients  $a_{ii}$  effets quadratiques, les coefficients  $a_{ij}$  effets d'interactions.

Le polynôme sera un bon modèle de représentation si son degré est suffisamment élevé et si la région étudiée est suffisamment petite. La détermination de la valeur de ses coefficients et leur interprétation permet d'expliquer le phénomène étudié et de déterminer ensuite par calcul l'extremum de la fonction. Pour un plan à deux niveaux et trois facteurs, le modèle choisi s'écrit en coordonnées centrées réduites:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3$$

$a_0$  : valeur de la réponse au centre du domaine d'étude

$a_1$  : effet du facteur 1    $a_2$  : effet du facteur 2    $a_3$  : effet du facteur 3

$a_{12}$  : interaction entre le facteur 1 et 2    $a_{13}$  : interaction entre le facteur 1 et 3

$a_{23}$  : interaction entre le facteur 2 et 3    $a_{123}$  : interaction entre les facteurs 1, 2 et 3

**- Calcul des coefficients du modèle par la méthode classique****1. Calcul de la moyenne**

On additionne les réponses et l'on divise la somme par le nombre d'expériences qui est pour notre cas égale à huit.

$$a_0 = 1/8 [ y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8 ]$$

### 2. Calcul des effets

On multiplie chaque réponse par le signe correspondant de la colonne du facteur on additionne les produits et l'on divise la somme par le nombre d'essais.

$$a_1 = 1/8 [ -y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8 ]$$

$$a_2 = 1/8 [ -y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8 ]$$

$$a_3 = 1/8 [ -y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8 ]$$

### 3. Calcul des interactions

On multiplie chaque réponse par le signe correspondant de la colonne de l'interaction entre les facteurs on additionne les produits et l'on divise la somme par huit

$$a_{12} = 1/8 [ +y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8 ]$$

$$a_{23} = 1/8 [ +y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8 ]$$

$$a_{13} = 1/8 [ +y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8 ]$$

$$a_{123} = 1/8 [ -y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8 ]$$

#### - Calcul des coefficients du modèle par la méthode matricielle

Cette méthode utilise l'hypothèse des moindres carrés La matrice colonne «  $\hat{a}$  » des coefficients du polynôme s'obtient par la formule suivante:

$$\hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot y$$

X : matrice des effets et y matrice colonne des réponses

### III-3 : Les différents écarts - Evaluation de la qualité du modèle

On distingue trois écarts [58]

- L'écart entre la réponse mesurée y et la moyenne des réponses mesurées  $\bar{y}$  au même point expérimental noté  $\sigma = y - \bar{y}$
- L'écart entre la moyenne des réponses mesurées y et la réponse prédite  $\hat{y}$  au même point expérimental noté  $\Delta i = \bar{y} - \hat{y}$

- L'écart entre la réponse mesurée  $y$  et la réponse prédite  $\hat{y}$  appelé aussi résidu  

$$e_i = y - \hat{y}$$

Cette évaluation permet de savoir si ce modèle résume bien les résultats des essais. On peut l'effectuer selon quatre moyens à savoir: examen graphique, analyse des variances, coefficients de régression multiples  $R^2$  et  $R^2$  ajusté et analyse des résidus.

#### a/ Examen graphique

On trace la courbe de régression donnée par le modèle. Sur le même graphique on indique les réponses mesurées. On peut visuellement à partir de la disposition des points expérimentaux par rapport à la courbe, s'apercevoir de l'erreur expérimentale. Lorsque le nombre de facteurs dépasse deux la représentation graphique n'est pas possible.

#### b/Analyse des variances

L'analyse consiste à comparer la variance des écarts d'ajustement à la variance des écarts expérimentaux en calculant leur rapport appelé F de Fisher. On vise pour une qualité meilleure du modèle un F de Fisher le plus faible possible.

#### c/ Coefficient de corrélation multiple $R^2$

Ce coefficient varie entre 0 et 1. S'il est proche de l'unité, le modèle explique bien les réponses mesurées. Il est défini par la formule [58]

$$R^2 = \frac{\hat{y}^t \cdot \hat{y} - \hat{y}^t \cdot \bar{y}}{y^t \cdot y - \hat{y}^t \cdot \bar{y}}$$

#### d/Analyse des résidus

On porte sur un graphique en abscisses, les valeurs de la réponse prédite et en ordonnées les résidus correspondants, on doit arriver dans le cas le plus favorable à ce qu'il n'existe aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus.

**III-4 : Représentations graphiques - optimisation**

L'examen du modèle montre déjà l'importance relative des effets ainsi que leur sens de variations. Toutefois, il est préférable de représenter graphiquement ces effets et surtout les interactions qui sont plus difficiles à apprécier dans le modèle, comme il est intéressant de tracer les courbes d'isoréponses dans le domaine d'étude. Ces courbes sont obtenues à partir du modèle mathématique. Dans, par exemple, le cas de trois facteurs, la représentation nécessite de fixer le niveau de l'un des trois facteurs pour pouvoir dessiner les courbes d'isoréponses en fonction des deux autres. Il est possible de se servir de ces courbes pour localiser graphiquement la zone la plus intéressante pour obtenir une réponse maximale.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE IV**  
**OPTIMISATION A L'AIDE DE LA TECHNIQUE**  
**DES PLANS D'EXPERIENCES**

**IV-1 : Dispositif expérimental****IV-1-1 : Appareillage**

L'appareillage d'électrolyse utilisé comprend (figure IV-1)

- Une cellule thermostatée en verre, à double paroi. Le volume de la solution est de 250 ml.
- Un générateur de courant de type Statron 3217 relié à la cellule par deux électrodes placées verticalement
- Un millivoltmètre et un ampèremètre de type Tacussel

La nature de la cathode et les valeurs des paramètres géométriques de l'électrolyseur ont été maintenues constants durant tous les essais que nous avons effectués :

- cathode en platine
- Rapport des surfaces de l'anode et de la cathode  $S_a/S_c=2$
- Surface de l'anode  $S_a = 8\text{cm}^2$
- Distance entre les électrodes  $d = 0.5\text{cm}$

Les différents matériaux anodiques que nous avons examinés sont : le titane ruthénie, le platine et le graphite.





```

%          A = [a1 a2 a3 a4 a5 a6 a7 a8]
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
A = pinv(H)*Pf;
switch k,
case 1,
    save coefs1.txt A -ASCII; % --> Système graphite.
case 2,
    save coefs2.txt A -ASCII; % --> Système T/R.
case 3,
    save coefs3.txt A -ASCII; % --> Système platine.
end
end

```

les données utilisées sont :

Système Graphite :			
Y	x1	x2	x3
14.20	-1	-1	-1
15.97	1	-1	-1
12.78	-1	1	-1
17.04	1	1	-1
23.43	-1	-1	1
22.01	1	-1	1
19.52	-1	1	1
20.59	1	1	1

Système T/R :			
Y	x1	x2	x3
23.07	-1	-1	-1
33.72	1	-1	-1
36.92	-1	1	-1
41.89	1	1	-1
23.78	-1	-1	1
46.50	1	-1	1
37.27	-1	1	1
56.44	1	1	1

Système Platine :			
Y	x1	x2	x3
26.62	-1	-1	-1
35.50	1	-1	-1
38.34	-1	1	-1
43.56	1	1	-1
42.60	-1	-1	1
49.70	1	-1	1
40.47	-1	1	1
59.64	1	1	1

Les résultats ( a1 a2 .....a8) :

Système Graphite :
1.8192500e+001
7.1000000e-001
-7.1000000e-001
3.1950000e+000
6.2250000e-001
-6.2250000e-001
-7.9750000e-001
1.7763668e-015

Système T/R :
3.7448750e+001
7.1387500e+000
5.6812500e+000
3.5487500e+000
-1.1537500e+000
1.7625000e+001
3.2837500e+000
2.6625000e-001

Système Platine :
4.2066250e+001
5.0587500e+000
3.4612500e+000
6.0362500e+000
1.0537500e+000
-1.5087500e+000
1.5087500e+000
1.9537500e+000

**IV-1-2 : Mode opératoire et dosage du chlore actif**

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et les produits chimiques suivants :

Chlorure de sodium ( cheminova )

Thiosulfate de sodium (Merck)

Iodure de potassium ( Panreac )

Acide acétique ( Prolabo )

Chromate de potassium ( Merck )

Empois d'amidon ( Prolabo ).

On commence par préparer une solution de chlorure de sodium de concentration connue, légèrement alcaline et dont le pH initial est de 7,5. Il est recommandé d'ajouter environ 0.1% de chromate de potassium afin d'inhiber la réaction de réduction des hypochlorites à la cathode [37]. La solution est introduite ensuite dans la cellule et on effectue l'électrolyse en imposant une densité de courant bien déterminée. La température de l'électrolyte est fixée par circulation d'eau au moyen d'un Cryostat type MK 70 et son contrôle s'effectue à l'aide d'un thermomètre à mercure.

En fin d'électrolyse, on prélève à la pipette 10 ml de la solution d'hypochlorite. On introduit ce volume dans un ballon jaugé puis, par addition d'eau distillée, on complète à 100 ml. On prélève 10 ml de la solution obtenue qu'on verse dans un Erlenmeyer et à laquelle on ajoute : 20 ml d'iodure de potassium 20% et 10 ml d'acide acétique concentré. On effectue un titrage avec du thiosulfate de sodium 0.1N jusqu'à apparition d'une couleur jaune. On ajoute 5 gouttes d'indicateur à l'empois d'amidon et on continue la titration jusqu'à décoloration permanente. On note le volume de thiosulfate nécessaire. La quantité de chlore actif en grammes par litre est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{g/l en chlore actif} = V \cdot 35,5 / 100$$

**IV-2 : Essais préliminaires**

Nous avons considéré les quatre facteurs d'électrolyse suivants, susceptibles d'influer sur la concentration en chlore actif de la solution d'hypochlorite obtenue :

- Température de l'électrolyte  $T$
- Concentration initiale en chlorure de sodium  $C$
- Densité de courant imposée  $i$
- Durée de l'électrolyse  $t$

Nous avons effectué des essais préliminaires en faisant varier successivement chacun de ces quatre paramètres tout en maintenant les trois autres à des valeurs bien définies (technique du un facteur à la fois).

Nous avons représenté pour chacun des cas précédents trois séries de courbes se différenciant par la nature de l'anode : graphite, titane ruthénié et platine. Cette démarche du "un facteur à la fois" présente le désavantage d'ignorer complètement les interactions entre les facteurs et de ne pas aller directement vers la zone optimale que l'on recherche. C'est la raison pour laquelle nous utiliserons par la suite des plans d'expériences (plans factoriels complets à deux niveaux)

**IV-2-1 : Effet de la température**

Les courbes traduisent une légère diminution de la concentration en chlore actif lorsque la température varie dans la plage  $10^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$  (figure IV-2). Nous avons donc intérêt à travailler à basse température, car une élévation de température favoriserait la formation des chlorates, la réduction des hypochlorites à la cathode et ainsi diminuerait le rendement faradique [62]. Dans une limite de température inférieure à  $40^{\circ}$  et un pH alcalin, la formation chimique des chlorates est négligeable. On peut argumenter cette légère diminution par la réduction des hypochlorites [52].

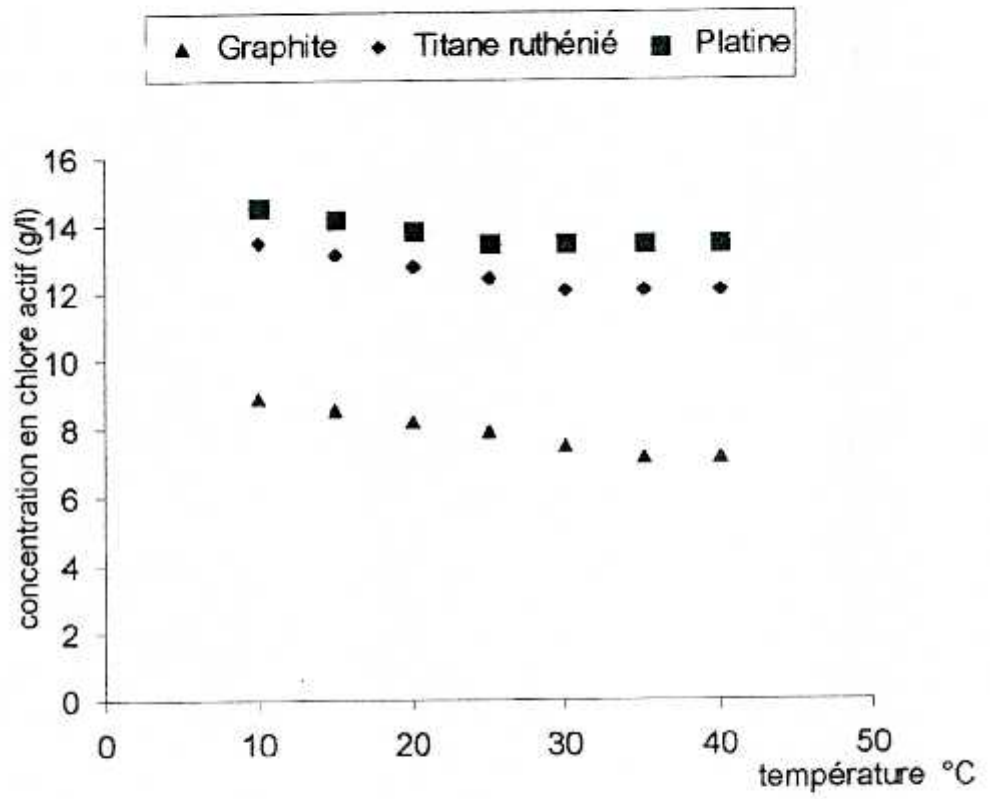


Figure IV-2 : Effet de la température :  $C_{\text{NaCl}} = 2\text{M}$ ,  $i = 15\text{A/dm}^2$ ,  $t = 1\text{heure}$

#### IV-2-2 Effet de la densité de courant

Pour une anode en titane ruthénié ou en platine, la concentration en chlore actif augmente en même temps que la densité de courant dans la plage  $5\text{A/dm}^2$  -  $30\text{A/dm}^2$ . Les courbes obtenues sont sensiblement les mêmes.

Pour une anode en graphite, la production est moins bonne et nous assistons à une diminution de la concentration lorsque la densité de courant imposée dépasse  $25\text{A/dm}^2$  (figure IV-3). En effet Le titane ruthénié et le platine autorisent des densités de courant élevées, la quantité en chlore actif augmente, bien que le rendement faradique diminue. Par contre le graphite ne tolère pas de fortes densités de courant, l'électrolyse évolue vers la formation de chlorates et d'oxygène [39].

#### IV-2-3 : Effet de la concentration initiale de l'électrolyte

Lorsque la concentration initiale en chlorure de sodium augmente, la concentration en chlore actif augmente également dans les trois cas (figure IV-4). La production pour une anode en graphite demeure inférieure par rapport aux deux autres cas. Cette augmentation s'explique par le fait qu'une concentration initiale importante de l'électrolyte, favorise au niveau de l'anode, la conversion en hypochlorite des ions chlorures [49].

#### IV-2-4 Effet de la durée de l'électrolyse

Les essais ont été effectués pour une durée maximum de quatre heures. Il apparaît que pour les trois types d'électrodes, la quantité du chlore actif augmente au départ, atteint un maximum, ensuite elle diminue (figure IV-5). Cette diminution commence après deux heures d'électrolyse pour une anode en graphite, alors que pour le titane ruthénié et le platine, l'effet de la durée de l'électrolyse ne devient négatif qu'après quatre heures. On peut attribuer ce phénomène à un dégagement intense de l'oxygène, donc à la diminution de la conversion des ions chlorures en ions hypochlorites, ce qui favorise la formation des chlorates [41,53]

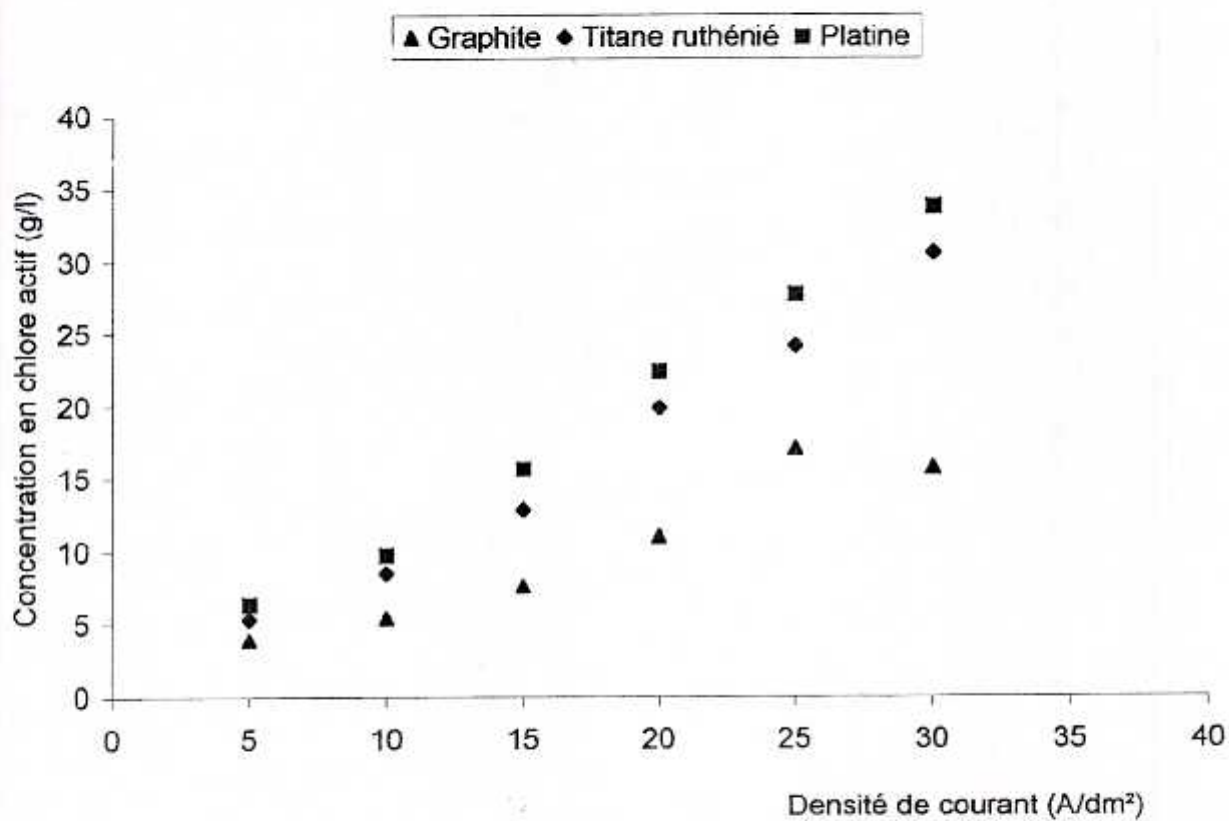


Figure IV-3 : Effet de la densité de courant  $C=2M$ ,  $T=20^{\circ}C$ ,  $t=1$  heure

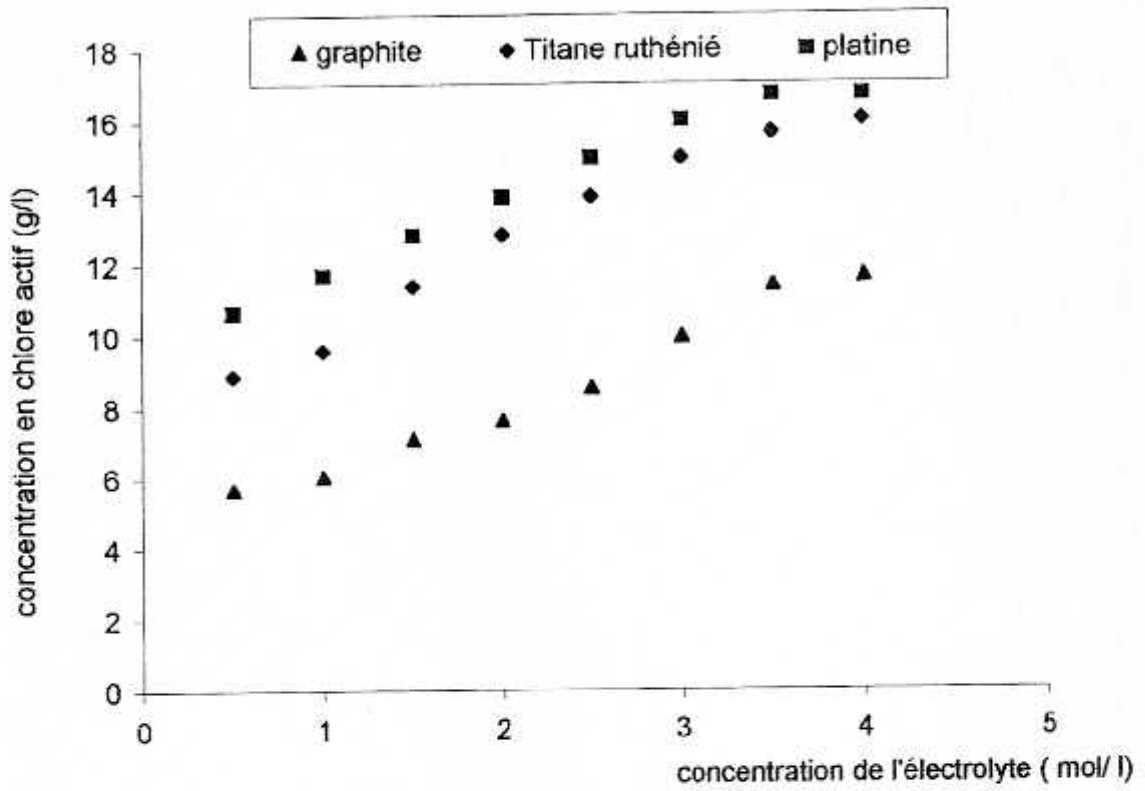


Figure IV-4 : Effet de la concentration en NaCl T =20°C, i = 15A/dm<sup>2</sup>, t = 1heure

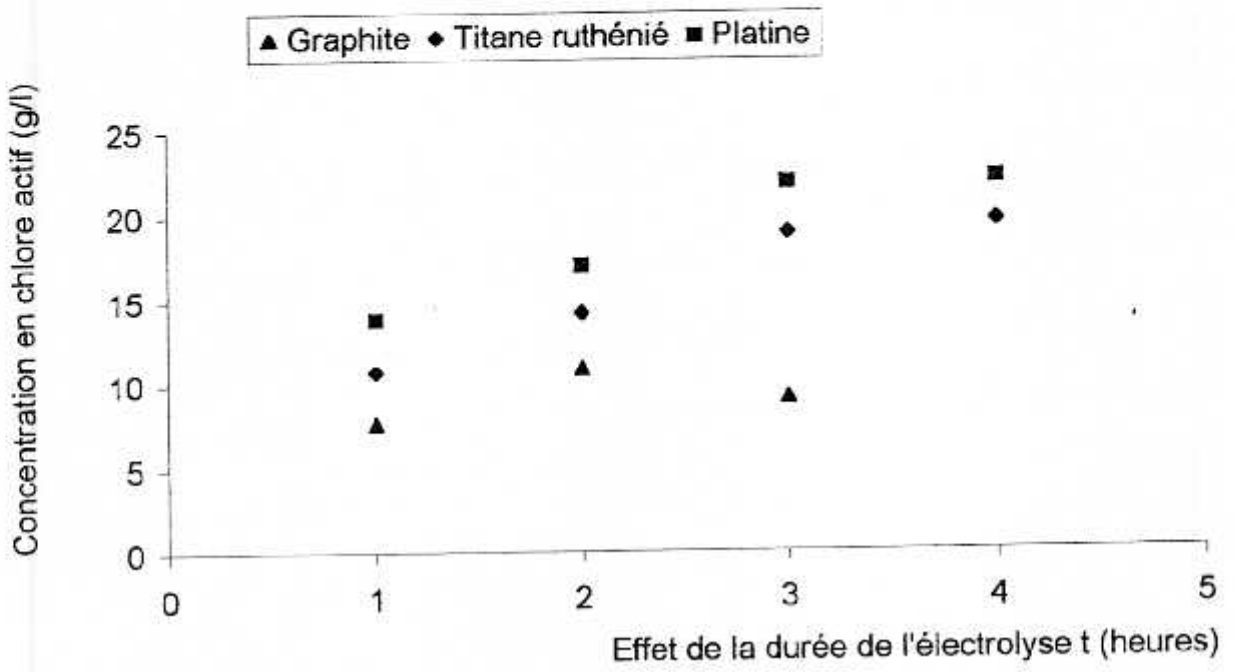


Figure IV-5 : Effet de la durée de l'électrolyse  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $i = 15\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 2\text{M}$



**IV-3 : Plans d'expériences**

Les essais préliminaires nous ont permis d'avoir une idée globale de l'influence de quatre facteurs quantitatifs et de déterminer les niveaux de variation dans lesquels ils évoluent. Ils nous ont également montré le rôle important joué par le facteur qualitatif "nature de l'anode" dont les modalités sont : platine, titane ruthénié et graphite.

Dans cette partie, nous allons utiliser des plans factoriels complets à deux niveaux et plusieurs facteurs. Ils nous permettront de calculer les interactions entre facteurs et les niveaux qu'ils prennent pour assurer une production optimale en hypochlorite. Trois paramètres ont été retenus.

Facteur1: concentration initiale en NaCl (mol/l )

Facteur2: densité de courant ( $A/dm^2$ )

Facteur3: durée de l'électrolyse (heures)

Le facteur température étant peu influent et à effet négatif dans la plage  $10^{\circ}C-40^{\circ}C$ , nous le maintiendrons à une valeur constante de  $20^{\circ}C$  durant toute l'expérimentation.

Réponse y: concentration en chlore actif exprimée en grammes par litre.

Nous adopterons des plans factoriels  $2^3$  en modifiant la nature de l'anode : anode en titane ruthénié, anode en platine et enfin anode en graphite.

Le domaine expérimental est un cube et les huit points expérimentaux choisis sont aux sommets de ce cube (figure IV-6).

Les calculs ainsi que le tracé des diagrammes des effets des facteurs et les courbes d'isoréponses, ont été réalisés à l'aide du logiciel JMP Demo [61] annexe 1.

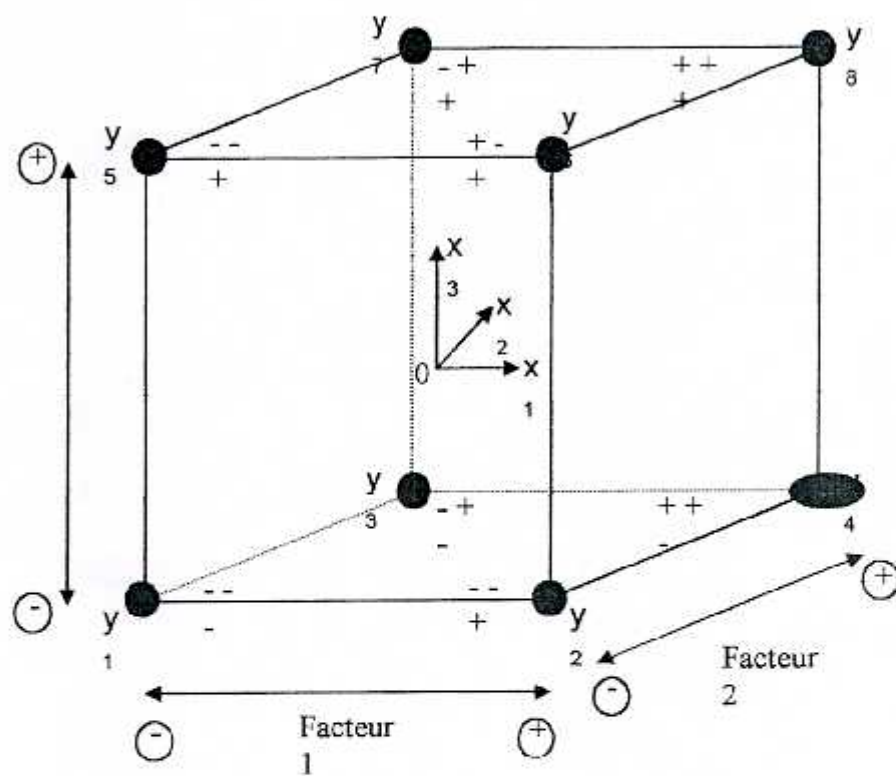


Figure IV-6 : Domaine expérimental



## Chapitre IV Optimisation à l'aide de la technique des plans d'expériences

Le calcul du vecteur colonne des coefficients du modèle  $\hat{a}$  ( $\hat{a}^t = (a_0, a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123})$ ) a été effectué à l'aide du logiciel Matlab (annexe 2) et en utilisant la matrice de calcul X, le vecteur colonne y du tableau IV-2 et l'hypothèse des moindres carrés.

$$\hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot y$$

Nous avons également confirmé les résultats à l'aide du logiciel JMP Demo.

Tableau IV-3 : tableau des effets - anode en titane ruthénié

	$\hat{a}$
Moyenne l	37.45
1	7.18
2	5.68
3	3.55
12	-1.15
13	3.28
23	0.176
123	0.26

Les huit essais effectués permettent de conclure que la meilleure concentration en chlore actif est obtenue lorsque les trois facteurs sont à leur niveau le plus haut. L'effet le plus important sur la réponse est dû à la concentration initiale de l'électrolyte. Dans une moindre mesure, la densité de courant ainsi que la durée de l'électrolyse ont aussi un effet positif. Seule l'interaction entre le premier et le troisième facteur nous semble significative, les trois autres interactions pouvant être considérées comme négligeables. Le modèle choisi a priori s'écrit en coordonnées centrées réduites:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

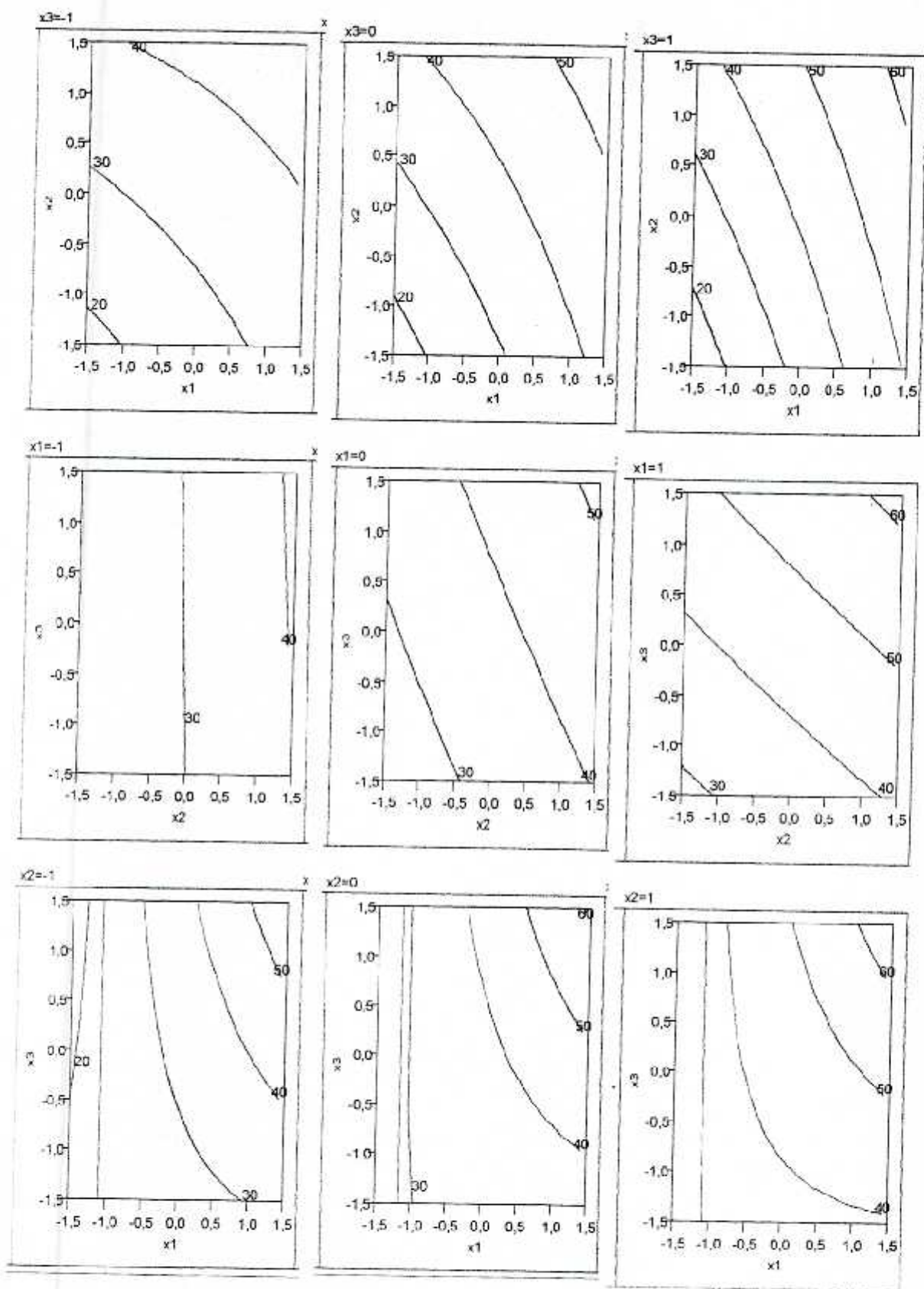


Figure IV-8 : Courbes d'isoreponses - anode en titane ruthénié

Soit:

$$y = 37.45 + 7.18 x_1 + 5.68 x_2 + 3.55 x_3 - 1.15 x_1 x_2 + 3.28 x_1 x_3 + 0.176 x_2 x_3 + 0.26 x_1 x_2 x_3$$

Sur les figures IV-7 et IV-8 nous avons représenté respectivement : les effets des paramètres et les courbes d'isoréponses.

**IV-4-2 : Electrochlorateur avec une anode en platine**

De la même manière nous obtenons les matrices et le tableau des effets suivants

Tableau IV-4: Matrice des expériences " anode en platine"

N° essai	Facteur1	Facteur2	Facteur3	Réponse y (g/l)
1	-	-	-	29.62
2	+	-	-	35.5
3	-	+	-	38.34
4	+	+	-	43.66
5	-	-	+	42.6
6	+	-	+	49.7
7	-	+	+	40.47
8	+	+	+	59.64
niveau -	2M	20A/dm <sup>2</sup>	2h	
niveau +	3M	30A/dm <sup>2</sup>	3h	

Tableau IV-5 : Matrice de calcul des effets "anode en platine"

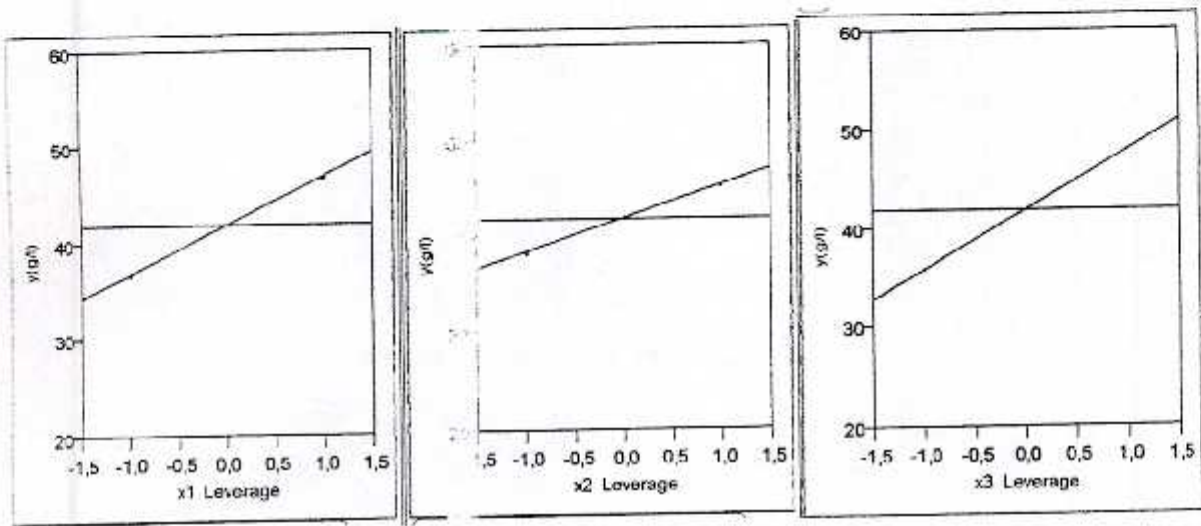
N°essai	I	1	2	3	12	13	23	123	y(g/l)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	26.62
2	+	+	-	-	-	-	+	+	35.5
3	+	-	+	-	-	+	-	+	38.34
4	+	+	+	+	+	-	-	-	43.66
5	+	-	-	+	+	-	-	+	42.6
6	+	+	-	+	-	+	-	-	49.7
7	+	-	+	+	-	-	+	-	40.47
8	+	+	+	+	+	+	+	+	59.64

Tableau IV-6: tableau des effets - anode en platine

	$\hat{a}$
Moyenne I	37.45
1	7.18
2	5.68
3	3.55
12	-1.15
13	3.28
23	0.176
123	0.26

Le modèle correspondant s'écrit :

$$y = 42.06 + 5.058x_1 + 3.46x_2 + 6.03x_3 + 1.06x_1x_2 + 1.51x_1x_3 - 1.51x_2x_3 + 1.953x_1x_2x_3$$



Effet de la concentration en NaCl

Effet de la densité de courant

Effet de la durée de l'électrolyse

Figure IV - 9 : Diagrammes des effets - anode en platine



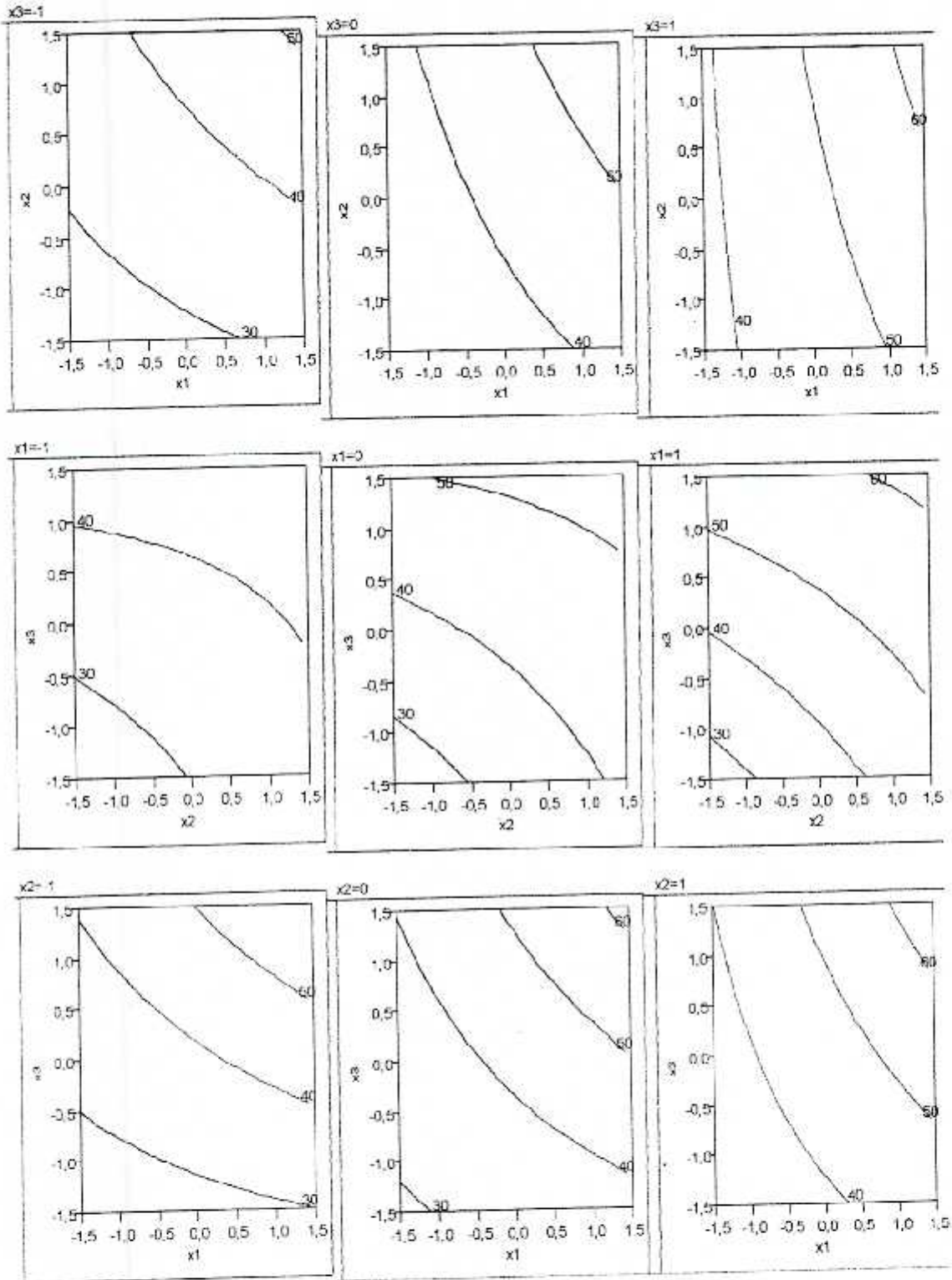


Figure IV- 10 : Courbes d'isoreponses - anode en platine

Les deux facteurs les plus influents sont la durée de l'électrolyse et la concentration initiale en chlorure de sodium. Le facteur densité de courant est moins influent. Les interactions d'ordre deux sont sensiblement les mêmes tandis que l'interaction d'ordre trois est plus importante (figure IV-9). Les isoréponses ont été représentées sur la figure IV-10.

**IV-4-3 Electrochlorateur à anode en graphite**

Le tableau IV-7 résume les conditions de l'expérimentation et les résultats des essais.

Tableau IV- 7: Matrice des expériences " anode en graphite"

N° essai	Facteur1	Facteur2	Facteur3	Réponse y (g/l)
1	-	-	-	14.2
2	+	-	-	15.97
3	-	+	-	12.78
4	+	+	-	17.04
5	-	-	+	23.43
6	+	-	+	22.01
7	-	+	+	19.52
8	+	+	+	20.59
niveau -	2M	20A/dm <sup>2</sup>	1h	
niveau +	3M	25A/dm <sup>2</sup>	2h	

Tableau IV- 8 : Matrice de calcul des effets "anode en graphite"

N°essai	I	1	2	3	12	13	23	123	y(g/l)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	14.2
2	+	+	-	-	-	-	+	+	15.97
3	+	-	+	-	-	+	-	+	12.78
4	+	+	+	+	+	-	-	-	17.04
5	+	-	-	+	+	-	-	+	23.43
6	+	+	-	+	-	+	-	-	22.01
7	+	-	+	+	-	-	+	-	19.52
8	+	+	+	+	+	+	+	+	20.59

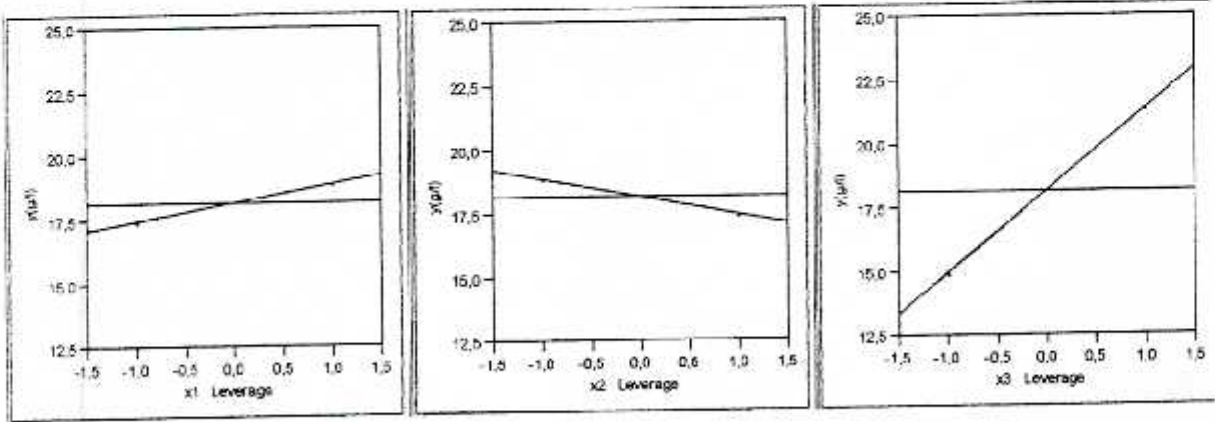
Tableau IV- 9 : tableau des effets - anode en graphite

	$\hat{a}$
Moyenne I	18.19
1	0.71
2	-0.71
3	3.19
12	0.62
13	-0.797
23	-0.62
123	0

Le modèle s'écrit :

$$y = 18.19 + 0.71x_1 - 0.71x_2 + 3.19x_3 + 0.62x_1x_2 - 0.797x_1x_3 - 0.62x_2x_3$$

D'après les résultats du tableau IV-9, le facteur 3 (durée de l'électrolyse) a l'effet le plus important sur la concentration en chlore actif



Effet de la concentration en NaCl      Effet de la densité de courant      Effet de la durée de l'électrolyse

Figure IV - 11 : Diagrammes des effets - anode en graphite

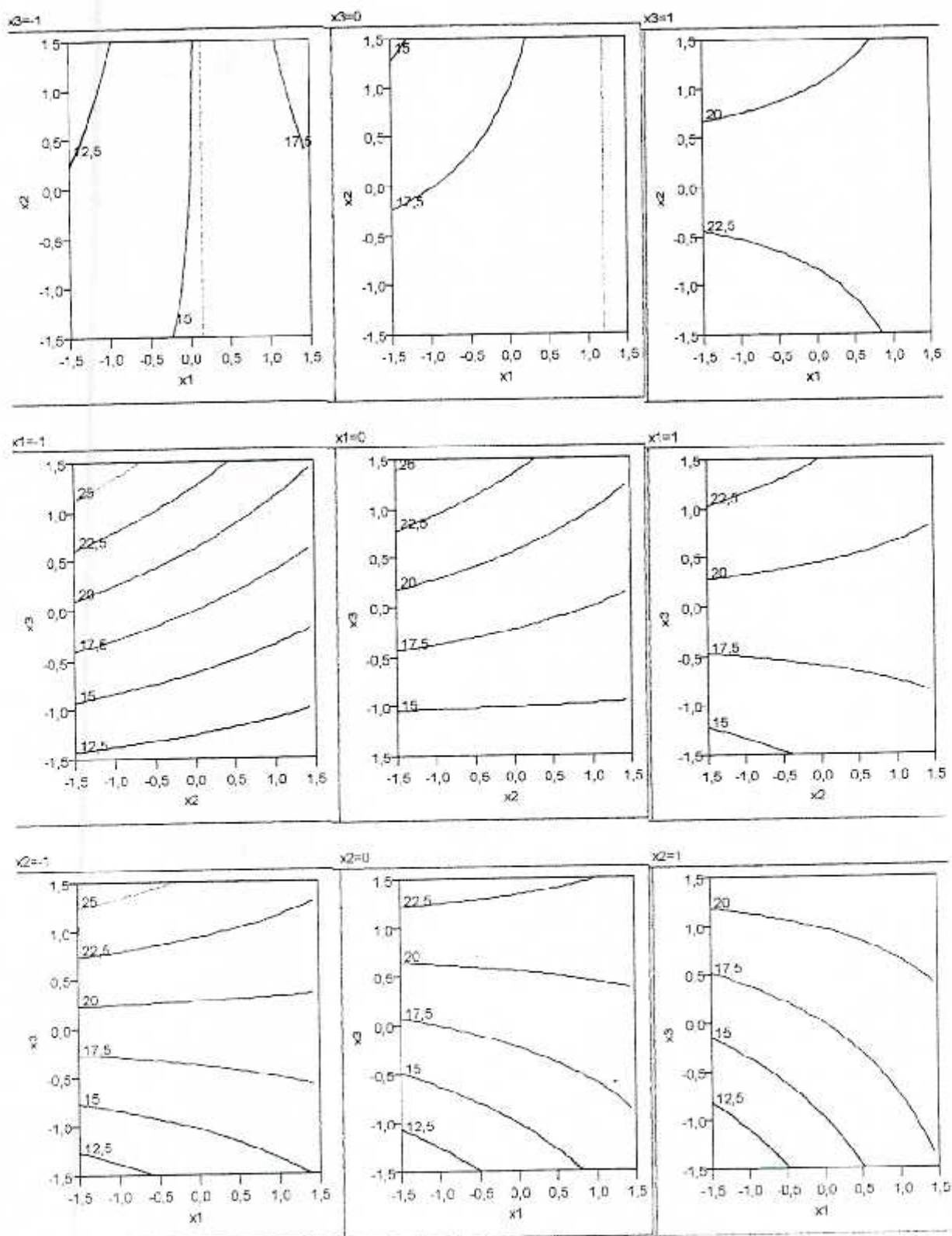


Figure IV- 12 : Courbes d'isoréponses - anode en graphite

## Chapitre IV      Optimisation à l'aide de la technique des plans d'expériences

Les deux autres facteurs ont une moindre influence: le facteur 1 (concentration initiale de l'électrolyte) a un effet positif et le facteur 2 (densité de courant) a un effet négatif contrairement au titane ruthénié et au platine (figure IV-11).

Ceci est probablement dû au fait que le graphite résiste mal aux produits d'oxydation lorsque la densité de courant imposée est importante. Nous avons donc intérêt, pour une anode en graphite à travailler avec de faibles densités de courant.

Pour faire une comparaison des effets des trois paramètres opérationnels ( concentration initiale en chlorure de sodium  $C$ , densité de courant imposée  $i$  et durée de l'électrolyse  $t$ ) en fonction de la nature de l'anode ( titane ruthénié 1, platine 2 et graphite 3) nous avons représenté sur la figure IV-13 les histogrammes correspondants.

Il ressort de cette représentation, et pour les deux anodes titane ruthénié et platine, que les effets des paramètres concentration en chlorure de sodium, densité de courant imposée et durée d'électrolyse sont tous relativement importants et positifs. Pour une anode en graphite l'effet de la densité de courant étant négatif.

En effet le titane ruthénié possède des propriétés physiques et chimiques élevés. De plus, c'est un matériau qui supporte les densités de courant importantes. Il présente une faible surtension pour le chlore et une forte surtension pour l'oxygène. Il catalyse alors l'oxydation des chlorures et ralentit le dégagement d'oxygène. En ce qui concerne le platine, du fait de son inertie chimique, c'est le matériau le plus résistant, il est d'ailleurs considéré comme catalyseur. Il fournit des résultats significatifs mais à prix de revient élevé. Le graphite résiste mal aux oxydants et ne supporte pas des densités de courant élevés. Il s'effrite et par conséquent la surface de l'anode diminue et la densité de courant augmente. De même la distance inter électrode se trouvant augmentée, entraîne une consommation énergétique plus importante.

L'optimisation nous a conduit à des valeurs optimales suggérées par les courbes d'isoreponses figures (IV-8, IV-10 et IV-12).

Pour les deux anodes titane ruthénié et platine l'optimum est de **60g/l**. Il est obtenu lorsqu'on fixe les trois paramètres à leur niveau le plus haut. Ainsi on a pu atteindre une concentration en chlore actif de **56.44g/l** pour une anode en titane ruthénié et une valeur de **59.64 g/l** pour une anode en platine, Ainsi on a pu atteindre une concentration en chlore actif de **56.44g/l** pour une anode en titane ruthénié et une valeur de **59.64 g/l** pour une anode en platine, aux conditions d'électrolyse : Concentration en NaCl = 3M; densité de courant = 30A/dm<sup>2</sup>; durée d'électrolyse = 3heures et à une température de 20°C.

Pour une anode en graphite l'optimum se situe dans le domaine exploré au voisinage de **25g/l** au niveau bas de la densité de courant (figure IV-12). Une concentration en chlore actif de **23.43g/l** a été obtenue à : Une concentration en NaCl = 2M; densité de courant = 20A/dm<sup>2</sup>; durée d'électrolyse = 2heures et à une température de 20°C.

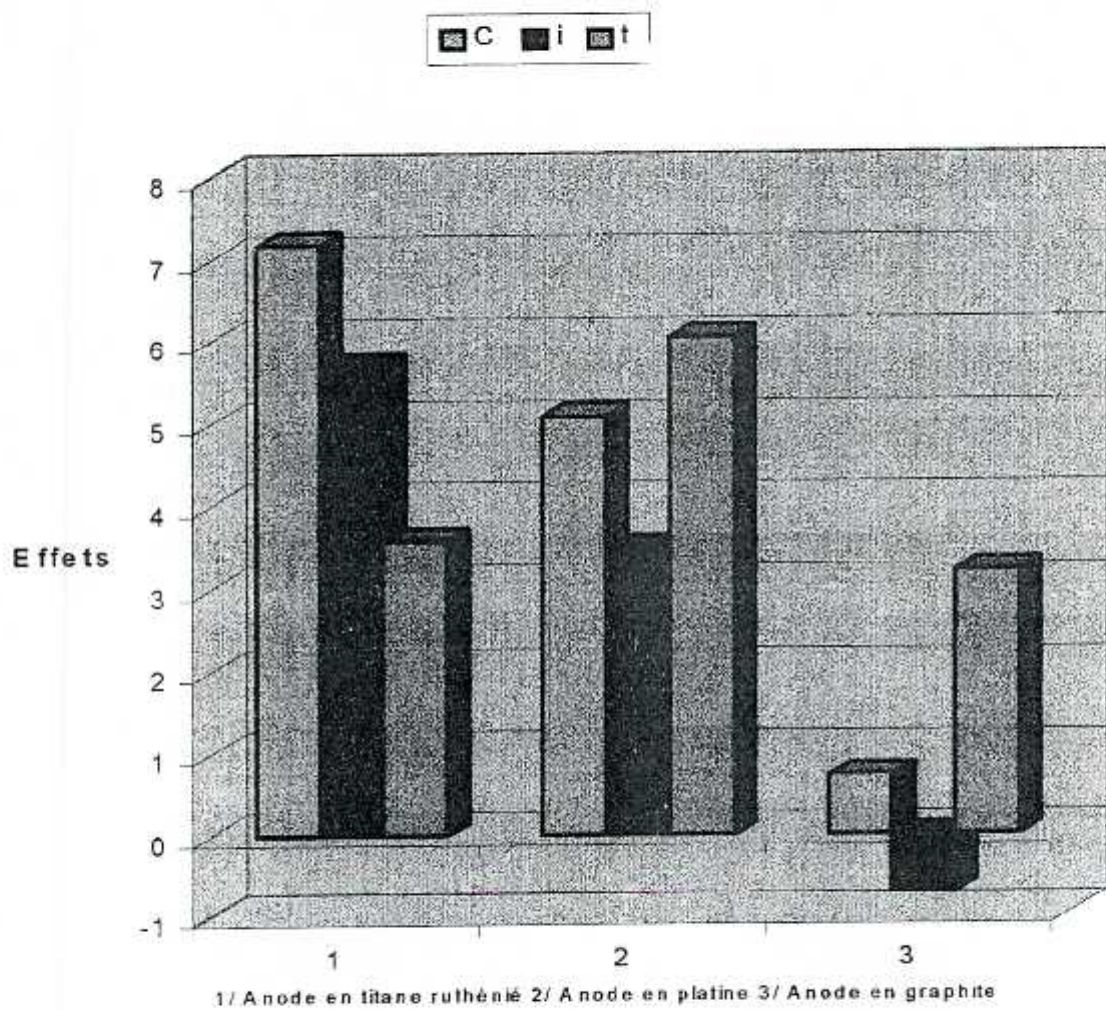


Figure IV-13 : Comparaison des effets



## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier les performances de trois électrochlorateurs se différenciant par la nature de l'anode à savoir: (titane ruthénié, platine et graphite). Son originalité est l'utilisation de la technique des " Plans d'expériences" comme outil d'optimisation. Nous avons bénéficié en particulier des résultats des essais préliminaires afin de déterminer parmi les facteurs choisis à priori ceux qui ont une influence sur la production du chlore actif. Nous avons retenu uniquement trois facteurs (concentration initiale en NaCl, densité de courant, durée de l'électrolyse). Le facteur température étant peu influent, nous l'avons maintenu à une valeur constante de 20°C durant toute l'expérimentation. Nous avons adopté pour chaque système un plan factoriel complet à deux niveaux et trois facteurs. Nous avons utilisé pour le calcul des coefficients du modèle ainsi que le tracé des courbes d'isoréponses un logiciel spécialisé, c'est le JMP Demo. A l'issue des modèles établis, nous avons dégagé les considérations suivantes: Le facteur qualitatif nature du matériau constituant l'anode joue un rôle très important dans la production de l'hypochlorite de sodium. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une anode en titane ruthénié ou en platine. Les facteurs opérationnels concentration initiale en NaCl, densité de courant et durée de l'électrolyse ont tous un effet positif sur la production. En effet le titane ruthénié accumule tous les avantages de bonne résistance aux agents oxydants, d'effet électrocatalytique (production élevée) à prix de revient raisonnable. L'optimum se situe au voisinage de  $y = 60\text{g/l}$  lorsqu'on fixe les trois paramètres à leur niveau le plus haut. Les résultats obtenus à l'aide d'une anode en platine sont similaires, mais sans intérêt économique (prix élevé du platine). Pour une anode en graphite la production est moins bonne. Le graphite résiste mal aux oxydants et ne supporte pas des densités de courant élevés. Nous assistons alors à la diminution de la concentration en chlore actif, lorsque la densité de courant dépasse les  $25\text{A/dm}^2$ .

L'optimisation nous a conduit à une concentration en chlore actif de  $23.43\text{g/l}$ , obtenue à la combinaison optimale de niveaux des paramètres à savoir : Une concentration en NaCl = 2M, une densité de courant de  $20\text{A/dm}^2$  et une durée d'électrolyse de 2 heures à une température de 20°C. Les plans d'expériences réalisés se révèlent très fructueux, ils

nous laissent le choix entre différents niveaux de fonctionnement des électrochlorateurs avec des concentrations en chlore actif relativement intéressantes.

Ces électrochlorateurs semblent être appelés à un bel avenir, ils peuvent rendre un grand service à différents secteurs et industries, utilisant l'hypochlorite de sodium dans leurs fabrications ou pour la désinfection (conserveries, papeteries, textiles), puisqu'ils seraient en installant ce type de systèmes peu encombrants, eux même capables de synthétiser le produit sur site, réduisant ainsi le risque et les frais du transport, stockage et de décomposition. On pourra profiter du fait que ces systèmes peuvent être alimentés en eau de mer « source naturelle » et les proposer aux différents utilisateurs de l'hypochlorite de sodium, situés près de la mer ou dans les zones désertiques riches en eau salée (unités de traitement des eaux, hôpitaux, etc.). Ces électrolyseurs peuvent être couplés à d'autres procédés séparatifs membranaires pour le traitement des eaux potables et usées (électrodialyse).

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] P Seets, A.François, X.Vankesterm, Tribune de l'eau, 570 (4) (1994) 51-56
- [2] R. Fauchier " La chimie du chlore" Ed Berger (1962) Paris, 109-121
- [3] J Alban, Act. Chim.( 1990) 36
- [4] J.P. Farr, W.L. Smith, 4<sup>th</sup> Ed, « Encyclopedia of Chemical technology », vol 4, New York (1992) p. 271
- [5] J. Rodier «Analyse de l'eau" 8<sup>ème</sup> Ed Dunod (1996) Paris, 493-502
- [6] C. Cardot, « les traitements de l'eau », Ed Marketing (1999) Paris
- [7] P.Guillet, M.Trancart, Act.Chim ,136 (1998) 49- 56
- [8] R. Desjardins, « Traitement des eaux » Montréal, Ed (1997)
- [9] Degrémont. « Mémento technique de l'eau » Ed (1989) 252-253
- [10] L. Resnick, K. Veren, S. Z. Salahuddin, J. Am. Med. Assoc. 255 (1986) 1887-1891
- [11] S.A. Sattar, V.S. Springthorpe, Rcv. Infect. Dis. 13 ( 1991) 430-447.
- [12] R. Jürgens, Bull. Can. VIH, vol 1,( 1) (1994) 1-3
- [13] J.N. Joffin, A. Chevalier, « Chambre syndicale de l'eau de javel » Ed (1997)
- [14] A. Chevalier, J. Appl. Bacteriology 73 (1992) 342-348
- [15] R.Chevrier., H.Laveran, J.Chopineau, j Pharm Clin 12 (1993) 205-208
- [16] V.A.Grinberg,A.M.Skundin , F.K.Tuseeva, J. Appl. Electrochem,Vol 34 (10) (1998) 1079-1082
- [17] S.F Ross, Pharmacopeial Forum, vol. 24 n°3, USA(1998)
- [18] D. Ravier, « Hypochlorite de sodium» Technique de l'ingénieur, J. 6370(1999)
- [19] P. Carré, « Précis de Technologie et de chimie industrielle » Ed librairie (1939)
- [20] G.Milazo, « Electrochimie» Ed Dunod, Paris (1969) T. 2
- [21] C. Boxall, G.H. Kelsall, I. Chem. E. Symp. 127( 1992) 59-69

- [22] W. Heffer, L.T. Sons, « The institution of water Engineers » OMS, 3<sup>ème</sup> Ed  
Genève (1972) 21-22
- [23] M.O. Saeed, « Desalination » vol 143, ( 3) ( 2002) 229-235
- [24] A.Sournia, B.Lavage, A.Savall, Bull Electrochem, 2 (1999) 497-505
- [25] D. B. Ferrier, " Titration iodométrique" Technique de l'ingénieur P 330, 1991
- [26] L.C. Adam, G.Gordon, Anal. Chem. 67( 1995) 535-540
- [27] Fábian, L.C. Adam, G. Gordon, Inorg. Chem. 30 (1991) 3785-3787
- [28] " Potentiométrie" Technique de l'ingénieur , P 2115 , 2001
- [29] R.Winand " Notes de cours d'électrochimie" Ed 1(1973)Université de bruxelle
- [30] J.O. M. Bockris, D.M. Novack, « Modern Aspects of Electrochemistry» Plennium  
Press. vol. 14, 14<sup>ème</sup> Ed, New york (1982) 195-206
- [31] V. De Nora, A Nidola, Electrochem. Soc. Los Angeles (1970) Abstract 270
- [32] Novack, B.V. Tilak, Plenium Press. vol. 14, NewYork ( 1988) 195-318
- [33] N.Krstajić, V.Nakic, M.Spaojevic, J. Appl. Electrochem. 17( 1987) 77
- [34] L. Czarnetzki, L.J. Janssen, J. Appl. Electrochem. 22( 1992) 315-324
- [35] S.Trasatti, Electrochimica. Acta. 32( 1991) 225-241
- [36] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, J.Rennau, J. Appl. Electrochem.  
29( 1999) 861-868
- [37] G.H. Kelsall, I. Chem. E. Symp, 127( 1992) 71-83
- [38] M.Rudolf, I.Roussar, I.Krysan, J.Appl.Electrochem .25( 1995) 155-165
- [39] G.H. Kellsal, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 895-902
- [40] N.Ibl, D.T.Landolt, J.Electrochem.Soc,115( 1968) 713-720
- [41] G.R.Heal, A.T.Kuhn, R.B.Larery, J.Electrochem.Soc,124 ( 1977) 1690
- [42] L.Hammer, G.Wranglen, Electrochemica. acta 9( 1964)
- [43] Goodridge, F.King, Ali.M.S, Electrochemica. acta 2 (1976) 97

- [44] M. A. Aziz, M.S. Ali, M.M. Islam, Chem. Eng. Res: Bull. 10 (1993) 1-10
- [45] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, J.Rennau, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 895-902
- [46] A. R.Despic, M.M.Jaksic, B.Z.Nikolic, J.Appl. Electrochem 2(1992) 337-343
- [47] J.F. Yan, T.V.Nguyen, R.E.White, J. Electrochem.Soc. 140 ( 1993) 733-742
- [48] C.Gabrielli, M. Keddam, H.Perroth, J.Appl. Electrochem. 26 ( 1996) 1125-1132
- [49] N.Ibl, D.T.Landolt, Electrochim.Acta,15 (1970) 1165
- [51]B.V.Tilak, K. Viswanathan, C.G.Radar,J.Electrochem.Soc,128 (1981) 1228
- [52] N. Krstajic, V. Nakic, J. Appl. Electrochem. 21(1991) 637-641
- [53] P.M. Robertson, W.Gnhem, L.Ponto, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 307-315
- [54] L.C. Adam, G. Gordón, Inorg. Chem. 38(1999) 1299-1304
- [55] K. Suzuki, G. Gordon, Anal. Chem. 50 (1978) 1596
- [56] J. Goupy, « Plan d'expérience ». Techniques de l'ingénieur, 230(1997) 1-24
- [57] P. Schirmerling, J.C.Sisson, A.Zaidi. « Pratique des plans d'expériences », Tec Doc, Paris(1998)
- [58] J. Goupy, « Plan d'expérience pour surface de réponse ». Ed. Dunod, Paris (1999).

## Annexe 1

JMP Demo est un logiciel de statistiques spécialement conçu pour les plans d'expériences. Il permet la réalisation des calculs et l'interprétation des données. On pourra également tester les différents modèles mathématiques et tracer des graphiques pour illustrer les résultats.

L'utilisateur doit définir les facteurs et leurs niveaux. Il entre les données, le logiciel propose plusieurs types de plans, il pourra choisir le modèle et le type d'analyse qui conviennent. En général, on exécute l'une des analyses suivantes : analyse des moindres carrés – criblage (screening).

Il retrouve alors sur la feuille des résultats : les coefficients du modèle et l'analyse des résultats. Cette analyse comprend le calcul des résidus, l'écart type, le R carré et le F de Fisher. Le JMP Demo permet aussi de tracer les courbes d'isoriponses dans un diagramme a deux dimensions, il donne le diagramme des réponses mesurées en fonction des réponses prédites, ainsi que le diagramme des résidus. On retrouve en plus un diagramme pour évaluer les effets et les interactions les plus significatifs.