

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur



Département génie des procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle

Spécialité : Génie de l'environnement

Modélisation et simulation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des fluorures.

Par

Taieb BENDERRAH

Devant le jury composé de :

| | | |
|---------------|----------------------------------|------------|
| A. KHELIFA | Professeur, U. de Blida | Président |
| A. HADJ SADOK | M. Conférences, U. de Blida | Examineur |
| N. DROUCHE | Chercheur permanent CRTSE, Alger | Examineur |
| M.W. NACEUR | Professeur, U. de Blida | Rapporteur |

Septembre, Blida 2016

RÉSUMÉ

En Algérie, les normes de rejets industriels contenant des fluorures sont de 15 mg.L⁻¹, les fluorures peuvent provoquer des maladies, parfois irréversibles chez l'être humain dont la plus connue est la fluorose dentaire ou osseuse. Plusieurs technologies de traitement, basées sur le principe de la précipitation, l'échange d'ions, membranes et le procédé d'adsorption.

Dans ce travail de mémoire de Magister on a traité par voie électrochimique une solution synthétique concentrée des ions fluorures par la méthode d'électrocoagulation, et on a abordé la modélisation de ce procédé. On peut résumer les résultats expérimentaux, et les données numériques de la modèle mathématique dans les principaux points suivant :

1) Le procédé d'EC est efficace pour la défluoruration des eaux, a concentration initial de 50 mg.L⁻¹ et pH 8,3 et un débit de 100 mL.min⁻¹, et densité de courant 120 A.m⁻² la concentration final est 5,2 mg.L⁻¹, et quand varie le pH de 4 à 10, et concentration initial de 50 mg.L⁻¹, et un débit de 150 mL.min⁻¹, et densité de courant 120 A.m⁻², la concentration final à pH 4 est 6 mg.L⁻¹. Les paramètres opérationnels dans ce procédé jouent un rôle plus important sur l'efficacité de traitement. La densité de courant et le pH restent parmi les facteurs les plus significatifs.

2) Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination du fluorure ont été considérés comme adéquats. Une analyse de la variance a montré un fort coefficient de valeur de détermination ($R^2 = 0,99$) en assurant un réglage satisfaisant du modèle de la régression du second ordre avec les données expérimentales.

3) Les résultats de cette étude indiquent que l'EC est modélisable et optimisable avec le plan d'expériences.

ABSTRACT

In Algeria, standards of industrial waste containing fluoride ions is 15 mg/l fluoride ions can cause disease, sometimes irreversible in humans, the best known is the dental or skeletal fluorosis. Several processing technologies for treatment, based on the principle of precipitation, ion exchange membranes and the adsorption process.

In this magister memoire treats electrochemically a concentrated solution of synthetic fluoride ions by the electrocoagulation method, and discussed the modeling method. We can summarize the experimental results, and the mathematical results of the mathematical model in the following major:

- 1) The method of EC is effective for defluoridation water, for an initial fluoride concentration of 50 mg.L^{-1} and pH 8.3 and flow rate 100 mL.min^{-1} and current density 120 A.m^{-2} , the final fluoride concentration is 5.2 mg.L^{-1} , and when we change the pH, from 4 a 10 mg.L^{-1} , for an initial fluoride concentration of 50 mg.L^{-1} , and flow rate 100 ml/min and current density 120 A.m^{-2} , the final fluoride concentration at initial pH 4, is 6 mg.L^{-1} . The operating parameters in this process play a greater role on the effectiveness of treatment, the current density and pH remain among the most significant factors.
- 2) The response surface models developed in this study to predict the fluoride removal efficiency are considered adequate. An analysis of variance shows a strong determination coefficient value ($R^2 = 0,99$) ensuring a satisfactory adjustment of the regression model of the second order with the experimental data.
- 3) The results of this study indicate that the EC can be modeled and can be optimized with the experimental plan.

ملخص

في الجزائر، معايير النفايات الصناعية التي تحتوي على أيونات الفلورايد هي: 15 mg.L^{-1} , شوارد الفليور تسبب المرض، لا رجعة فيه في بعض الأحيان عند البشر، وأشهرها هو تآكل الأسنان أو تآكل الهيكل العظمي. العديد من التقنيات وضعت للمعالجة، استنادا إلى مبدأ الترسيب، والأغشية، التبادل الأيوني، وعملية الامتصاص.

في هذا العمل لمذكرة الماجستير نعالج كهروكيميائيا محلول أيونات الفلورايد الاصطناعية من خلال طريقة التخرثر الكهربائي، وناقش أسلوب النمذجة. يمكننا تلخيص النتائج التجريبية، والمعطيات الرقمية للنموذج الرياضي في هذه النقاط الرئيسية التالية:

(1) طريقة EC فعالة لنزع شوارد الفليور من المياه، عند تركيز ابتدائي 50 mg.L^{-1} و 8.3 pH و تدفق 100 mL.min^{-1} و شدة تيار كهربائي 120 A.m^{-2} يكون التركيز النهائي بعد المعالجة 5.2 mg.L^{-1} وعندما نغير الـ pH من 4 إلى 10 عند تركيز ابتدائي 50 mg.L^{-1} وتدفق 120 mL.min^{-1} و شدة تيار كهربائي 120 A.m^{-2} يكون التركيز النهائي عند 4 pH , 6 mg.L^{-1} , العوامل المؤثرة في هذه العملية تلعب دورا كبير على فعالية العلاج. تبقى شدة التيار والـ pH من بين العوامل الأكثر أهمية.

(2) نماذج استجابة السطح وضعت في هذه الدراسة للتنبؤ بكفاءة إزالة شوارد الفليور واعتبر تنبأ كافي. أظهر تحليل التباين قيمة معامل التحديد قوي ($R^2 = 0,99$) يضمن تسوية مرضية للنموذج الانحدار من الدرجة الثانية مع البيانات التجريبية.

(3) إن نتائج هذه الدراسة تشير إلى أن EC يمكن أن تمثل وتنبأ بطريقة خطة التجارب.

REMERCIEMENTS

Au Nom d'Allah, l'infiniment Miséricordieux, et le très Miséricordieux. La louange est à Allah et que le salut et la bénédiction soient sur son serviteur, l' élu et le Prophète choisi qu'Il a choisi...

Je remercie vivement Monsieur le Docteur Djamel Ghernaout, mon promoteur, pour m'avoir encadré durant mon Magister et mon Ingéniorat.

Je remercie solennellement Monsieur le Professeur Wahib Naceur, pour m'avoir guidé avec ses conseils.

Les remerciements vont aussi à Monsieur le Docteur Derouiche Nadjib, pour m'avoir accueilli au Centre de Recherche.

Je remercie également Monsieur Aoudj Salah Elddine, pour m'avoir aidé au laboratoire à Alger, où ma thèse à été préparé.

Enfin, je précise le remerciement à mes parents, et toute la famille pour leur soutien.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| RESUME..... | 2 |
| REMERCIEMENTS..... | 5 |
| TABLE DES MATIERES..... | 6 |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX..... | 7 |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 9 |
| 1. LE FLUOR | |
| 1.1 Chimie de fluor et des ions fluorures..... | 11 |
| 1.2 Effet des ions fluorures sur la santé humaine..... | 15 |
| 1.3 Origines des ions fluorures dans les eaux..... | 17 |
| 1.4 Les procédés de défluoruration des eaux..... | 18 |
| 1.5 Conclusion..... | 23 |
| 2. ELECTROCOAGULATION (EC) | |
| 2.1 Introduction..... | 24 |
| 2.2 Procédé d'EC..... | 25 |
| 2.3 Avantages et inconvénients du procédé d'EC..... | 30 |
| 2.4 Espèces en solution..... | 32 |
| 2.5 Oxydation des électrodes : structure et transfert..... | 35 |
| 2.6 Traitement des eaux par EC..... | 35 |
| 2.7 Conclusion..... | 41 |
| 3. MODELISATION DU PROCEDE D'EC | |
| 3.1 Introduction..... | 42 |
| 3.2. Modélisation et modèles existants..... | 43 |
| 3.3 Conclusions..... | 58 |
| 4. DÉFLUORURATION DES EAUX PAR ÉLECTROCOAGULATION EN MODE CONTINU EN UTILISANT DES ELECTRODES EN ALUMINIUM | |
| 4.1 Introduction..... | 59 |
| 4.2 Matériels et méthodes..... | 59 |
| 4.3 Résultats et discussions..... | 62 |
| 4.4 Conclusion..... | 65 |
| 5. MODÉLISATION ET OPTIMISATION DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS DE DÉFLUORURATION DES EAUX PAR L'EC : UTILISATION DE LA MÉTHODE DE LA SURFACE DE RÉPONSE | |
| 5.1 Introduction..... | 66 |
| 5.2. Plan des expériences..... | 66 |
| 5.3 Plans pour une surface de réponse..... | 67 |
| 5.4 Plan de Box-Behnken..... | 67 |
| 5.5 Utilisation du plan de Box-Behnken pour modéliser l'EC pour l'élimination du fluorure dans une solution aqueuse en mode continu avec des électrodes en Al..... | 70 |
| 5.6 Conclusion..... | 80 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 80 |
| APPENDICE | |
| Liste des symboles. | |
| REFERENCE | |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1. Diagramme de Sillén des complexes fluorures de l'aluminium.
- Figure 1.2. Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(F^-)$.
- Figure 1.3. Cas des personnes atteintes de fluorose dentaire [3].
- Figure 1.4. Illustration d'une fluorose osseuse de la main : main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg.L^{-1} de F^- [8].
- Figure 2.1. Schéma du principe de l'EC selon Mollah et al. (2004) [19].
- Figure 2.2. Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC [21].
- Figure 2.3. Différents types de connexion [19].
- Figure 2.4. Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'Al [28].
- Figure 2.5. Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [30].
- Figure 2.6. Diagramme de Pourbaix du système Al-H₂O à 25°C [30].
- Figure 2.7. Evaluation d'élimination des fluorures avec temps d'électrolyse à $E=30V$.
- Figure 3.1. Différentes étapes d'une réaction électrochimique [43].
- Figure 3.2. Différentes formes de l'Eriochrome (EBT) [51].
- Figure 4.1. Photo de l'installation du dispositif expérimental.
- Figure 4.2. Solution traitée par EC après 20 min de décantation.
- Figure 4.3. Effet du temps et du débit de l'alimentation sur la performance de l'EC.
- Figure 4.4. Effet de densité de courant sur la performance de l'EC.
- Figure 4.5. Effet du pH sur la défluoruration par EC.

- Figure 5.1. Plan de Box-Behnken pour trois facteurs [62].
- Figure 5.2. Représentation graphique en 2 et 3 dimensions (courbe d'iso-réponse).
- Figure 5.3. Révolution de pourcentage prédictif en fonction de débit à différente densité de courant par l'utilisation des équations (5.27).
- Figure 5.4. Recherche de l'optimum par le logiciel de NOMROD.W.
-
- Tableau 1.1. Paramètres atomiques de l'atome de fluor [4].
- Tableau 1.2. Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C [3].
- Tableau 1.3. Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine (OMS, 2004).
- Tableau 1.4. Capacité de Défluoruration de différents adsorbants chimiques.
- Tableau 1.5. Présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques [8].
- Tableau 1.6. Caractéristique comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.
- Tableau 2.1. Bref aperçu sur l'historique des applications du procédé d'EC [24].
- Tableau 5.1. Matrice du plan de Box-Behnken pour trois facteurs [62].
- Tableau 5.2. Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.
- Tableau 5.3. Conception de Box-Behnken constituée d'expériences pour l'étude des trois facteurs qui s'expriment aux dans les niveaux codés et réels avec les valeurs expérimentales et prédites pour l'élimination du fluorure, $Y(\%)$.
- Tableau 5.4. Estimation et statistique des coefficients.
- Tableau 5.5. Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse.
- Tableau 5.6. Valeurs optimales des paramètres expérimentaux pour un maximum d'élimination du fluorure.

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de l'eau dans la vie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau de bonne qualité devient de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie, que du développement accéléré des techniques industrielles modernes.

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorures présents dans les eaux usées est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire tant les opérations de traitement mises en œuvre sont nombreuses.

La réglementation en droit Algérien par le décret exécutif n° 26 – 160 du 23 Avril 2006 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels fixe à 15mg.L^{-1} , la concentration du fluor est à 2 mg.L^{-1} pour les eaux potables (NA6377). Plusieurs technologies de traitement, certaines sont basées sur le principe de la précipitation, l'échange d'ions, les membranes et le procédé d'adsorption qui ont été proposés et ont été testés pour leur élimination. Ces dernières années, des procédés électrochimiques ont été suggérés comme techniques prometteuses. Parmi ces procédés, basés sur l'application du courant électrique en solution, nous pouvons citer le procédé de l'électrocoagulation (EC).

Il est admis, à présent, que l'optimisation du procédé d'EC peut contribuer d'une façon notable à éliminer les fluorures. L'efficacité de ce procédé électrochimique dépend de la composition du milieu aqueux (conductivité de l'eau), de la nature du coagulant (Fe ou Al) introduit ainsi que de la structure des polluants à éliminer.

La modélisation mathématique et l'optimisation du processus d'EC, se produisant dans un système physique, est une approche appropriée parce que les modèles établis peuvent confirmer les suppositions de base sur lesquelles les modèles ont été construits. Pour cette raison, depuis le début des années 1980, plusieurs modèles ont été développés pour reproduire aussi fidèlement que possible l'action du processus de l'EC pour le traitement des différents types de l'eau. Ce pendant, une présentation, aussi complète, par

le modèle de tous les processus présents dans ce type de traitement est encore loin d'être atteinte [1].

Dans le présent mémoire de Magister, quatre chapitres sont présentés afin de faire le tour de la problématique traitée :

- Le Chapitre 1 s'articule sur deux axes: une première partie pour discuter les caractéristiques physicochimiques et complexes des fluorures, et une seconde partie pour les procédés de des eaux.

- Le Chapitre 2 porte deux volets : une première partie contient une étude théorique sur le procédé d'EC, et une seconde partie porte une synthèse bibliographique sur le traitement des eaux par EC des différents types d'eau et différents types des polluants.

- Le Chapitre 3 présente les modèles appliqués dans le procédé d'EC et une synthèse bibliographique sur les travaux réalisés concernant la modélisation du procédé pour le traitement des différents types des polluants dans les eaux.

- Le Chapitre 4 concerne la des eaux par le procédé d'électrocoagulation (EC) et une étude pratique sur l'effet des paramètres opérationnels.

- Le Chapitre 5 concerne l'utilisation de la surface de réponse et la surface de Box-Behnken pour la modélisation et l'analyse de l'influence des variables de ce procédé électrochimique sur une variable spécifique, à savoir le pourcentage de la réduction des polluants (réponse). Cette approche s'avère plus qu'importante.

En dernier lieu, une Conclusion Générale portera les principaux résultats de cette étude et les perspectives à adopter dans le futur des études traitant la modélisation et l'optimisation de l'EC.

CHAPITRE 1 LE FLUOR

1.1. Chimie de fluor et des ions fluorures

1.1.1. Généralités

Le fluor est l'élément chimique le plus électronégatif et donc le plus réactif [2]. C'est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z=9$ ($1s^2, 2s^2, 2p^5$) et de masse atomique $M=19 \text{ g.mole}^{-1}$. Aux conditions normales de température et de pression, le fluor est présent sous forme de difluor, F_2 , gaz diatomique jaune pâle et toxique [2]. Le fluor est l'oxydant le plus fort de la famille des halogènes et même de tous les éléments simples, le seul qui soit plus électronégatif que l'oxygène. Le potentiel normal du couple F_2/F^- est de 2,87 V.

Le fluor ne se rencontre généralement pas sous son état élémentaire mais plutôt sous forme de fluorure F^- . L'ion fluorure F^- a la même structure que le néon ($Z=10$). Les rayons atomiques du fluor et celui de l'ion fluorure, sont plus petits que celui des autres halogènes et halogénures. L'ion fluorure fait partie des petits ions ($r_{\text{stoke}}=1.6 \text{ \AA}^\circ$) qui possèdent une haute densité de charge. En solution, il s'entoure de molécules d'eau en modifiant localement la structure primitive de l'eau. Il forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. C'est un élément dit structurant. Son rayon hydraté est de $3,52 \text{ \AA}^\circ$.

L'atome de fluor possède des propriétés très spécifiques comme l'indiquent les valeurs extrêmes des paramètres atomiques présentés dans le Tableau 1.1.

1.1.2. Propriétés de l'ion fluorures

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique, cette réaction est fortement exothermique. En milieu concentré et acide, il associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF_2^- [3].

Tableau 1.1 : Paramètres atomiques de l'atome de fluor [4].

| Atome | Potentiel d'ionisation (kcal.mol ⁻¹) | Affinité électronique (kcal.mol ⁻¹) | Polarisabilité atomique (A°) | Rayon de Vander Waals (A°) | Electronégativité de Pauling Xp |
|-------|--|---|------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| H | 313,6 | 17,7 | 0,667 | 1,20 | 2,20 |
| F | 401,8 | 79,5 | 0,557 | 1,47 | 3,98 |
| Cl | 299,0 | 83,3 | 2,18 | 1,75 | 3,16 |
| Br | 272,4 | 72,6 | 3,05 | 1,85 | 2,96 |
| I | 241,2 | 70,6 | 4,7 | 1,98 | 2,66 |
| C | 240,5 | 29,0 | 1,76 | 1,70 | 2,55 |
| N | 335,1 | - 6,2 | 1,10 | 1,55 | 3,04 |
| O | 314,0 | 33,8 | 0,82 | 1,52 | 3,44 |

1.1.3. Solubilité des composés fluorures

La toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité [5].

Tableau 1.2 : Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C [3].

| Composés fluorés | Solubilité (g.l ⁻¹) |
|---|---------------------------------|
| Fluorure de sodium NaF | 4,21 |
| Fluosilicate de sodium Na ₂ SiF ₆ | 0,759 |
| Cryolithe Na ₃ AlF ₆ | 0,039 |
| Fluorine CaF ₂ | 0,0017 |

Le fluorure de sodium et le fluorosilicate de sodium sont les plus solubles (tableau 1.2) et peuvent diffuser dans les organismes animaux et végétaux ; d'où leur toxicité plus importante. Les particules plus complexes comme la fluorine et la cryolithe, presque insolubles, sont très stables et peu toxiques. Notons que la toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité [3].

Les formes solides des fluorures qui sont les plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont le fluorure de calcium, ou fluorine (CaF₂) et le fluorure de magnésium (MgF₂). Lorsque le phosphore est présent dans le milieu on peut trouver de la fluorapatite (Ca₅(PO₄)₃F), mais normalement en très faibles proportions. Ainsi, la quantité de fluor présente dans l'eau est également fonction de la solubilité de la fluorine (CaF₂), dépendant elle-même de la température à laquelle a lieu l'interaction eau/roches, du pH et de la présence d'autres ions dans l'eau [6].

1.1.4. Complexes fluorures

Les ions fluorures alcalins sont relativement solubles (solubilité > 1 M), seul l'ion fluorure de lithium l'est moins. Les fluorures forment avec les alcalino-terreux et les cations tri, tétra, penta et hexa valent des complexes qui ne sont pas toujours solubles. La fluorine CaF_2 est un composé peu soluble ($\text{pK} = 11,2$) qui contrôle dans certaines eaux naturelles la concentration en ion fluorures suivant la réaction :



La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que la formation de complexe calcique (CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre. Les ions fluorures forment avec l'aluminium des complexes selon, les réactions suivantes :



AlF_6^{3-} réagit avec l'ion sodium pour donner le NaAlF_6 .



La valeur du pK montre que le composé est très stable, il est aussi très peu soluble, de même pour AlF_3 lorsqu'il se forme à partir de l'ion aluminium Al^{3+} , il a un pK élevé et il est très peu soluble.



D'autres complexes fluorures existent, nommés hydroxydes d'aluminium fluorures tels que $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}^-$, qui eux forment des composés solubles [7] et se forment selon les réactions suivantes :



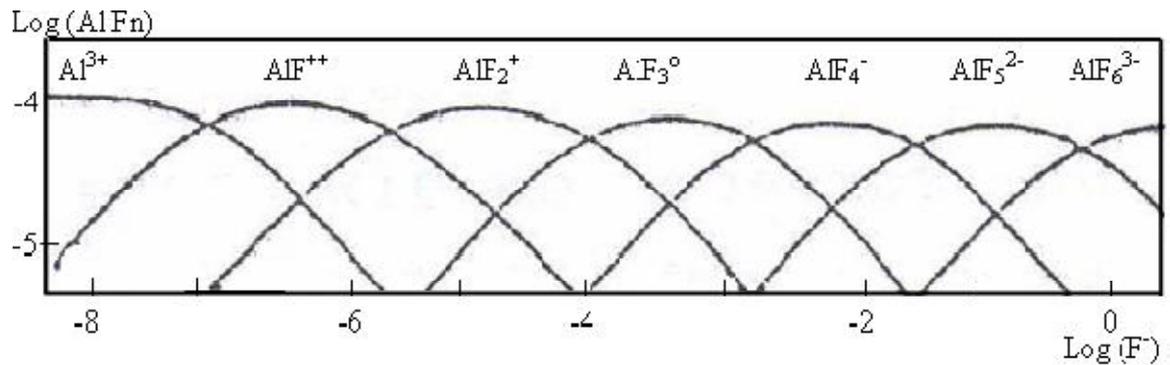
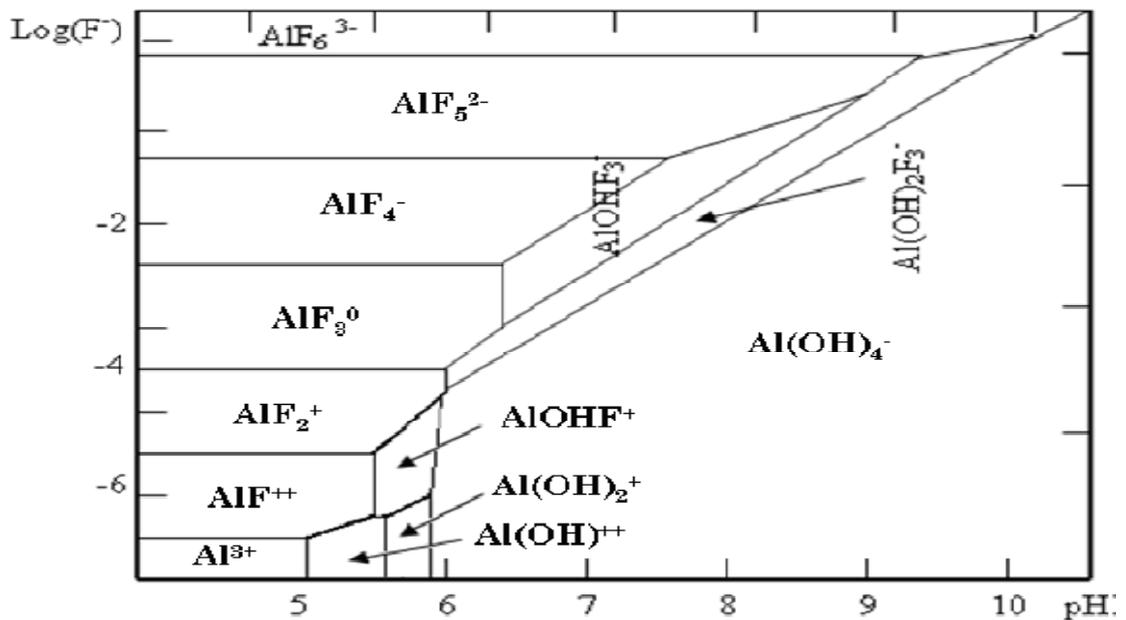


Figure 1.1 : Diagramme de Sillén des complexes fluorures de l'aluminium.

La nature des complexes dépend essentiellement du pH. La Figure 1.1 montre que pour des concentrations variant entre 10^{-4} et 1 mole.l^{-1} en ions fluorures, on a présence des complexes : AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} . La Figure 1.2 nous montre que pour des pH supérieurs à 5, certains nombres de complexes fluoro-aluminium peuvent exister, parmi lesquels, on a les AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} ainsi que les Al(OH)F_2^- ; leur abondance relative dépend de la concentration en ion fluorures F^- . La réaction d'équilibre (Equation 1.7) donnant les AlF_6^{3-} peut être déplacée vers la droite lorsque ce dernier est consommé lors de la formation de la cryolite Na_3AlF_6 qui est très peu soluble.

Figure 1.2 : Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(\text{F}^-)$.

1.2. Effet des ions fluorures sur la santé humaine

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux de boisson est alors à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en ions fluorure, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. La norme admise varie dans un domaine de concentration de $0,7$ à $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour des températures de 12 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [8].

Si la concentration en fluorure dans l'eau du robinet est inférieure à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, un apport nutritionnel complémentaire est nécessaire pour éviter les caries. Entre $0,5$ et $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, la bonne santé dentaire est favorisée. Entre $1,5$ et 4 mg.L^{-1} , il y a un risque de fluorose dentaire (Figure 1.2). Entre 4 et 10 mg.L^{-1} , la fluorose concerne les dents et les os (Figure 1.3). Au-delà de 10 mg.L^{-1} , un stade avancé (cripling fluorosis) est atteint [9].

L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) a défini qu'en climat chaud, la concentration optimale du fluor dans les eaux de consommation devait être inférieure à 1 mg.L^{-1} et à $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ en climat plus frais. La différence est due au fait qu'en climat chaud, respiration et sueur entraînent une plus forte consommation aqueuse.

Au-delà de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, la consommation trop élevée en fluor est telle que son effet protecteur anti carie est dominé par des effets toxiques, non négligeables, de fluorose dentaire ou osseuse [9, 10].

La norme pour la teneur en fluor des eaux destinées à la consommation humaine est de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Décret n°2001-1220, 2001, WHO, 2004). Entre $1,5$ et 2 mg.L^{-1} des dérogations sont possibles mais avec une durée limitée et des restrictions d'utilisation (Direction Générale de la Santé, 2005) [9].



Figure 1.3 : Cas des personnes atteintes de fluorose dentaire [3].



Figure 1.4 : Illustration d'une fluorose osseuse de la main : main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg.L^{-1} de F^- [8].

Ces photographies, et en particulier la radiographie de la main, laissent apparaître des excès de matière au niveau des articulations : il s'agit d'une accumulation de fluorure de calcium, CaF_2 , sur l'os, sous la forme cristallographique cubique face centrée, alors qu'initialement la structure de l'os est amorphe [8].

Tableau 1.3 : Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine (OMS, 2004).

| Concentration en Fluorures en mg.L^{-1} | Effet sur la santé |
|--|--|
| < 0,5 | Carie dentaires |
| 0,5-1,5 | Dose optimale pour prévenir les caries |
| 1,5-4 | Problèmes de l'ossature dentaire |
| > 4 | Maladies osseuses |

1.3. Origines des ions fluorures dans les eaux

Les recherches effectuées ont permis d'identifier une grande diversité, naturelle ou anthropique des sources possibles de fluor, mais également des processus chimique et hydrologique impliqués dans la présence de fluor dans les eaux [6, 11].

Le phénomène naturel de dissolution des roches, ou lixiviation, participe à l'augmentation de la concentration en fluorures, dans les eaux souterraines. Les rejets importants de fluorures dans l'atmosphère sous forme d'émanation volcaniques entraînent, quant à eux, des pollutions importantes des eaux superficielles, après précipitations atmosphériques [6].

Mais les sources les plus importantes de fluorures inorganiques dans les systèmes d'eau douce sont anthropiques, que ce soit sous forme de poussières, fumées industrielles, dans l'atmosphère, ou de rejets aqueux [6].

Les industries qui doivent évacuer d'importantes quantités d'eaux résiduelles contenant de l'acide fluorhydrique ou des fluorures, sont la métallurgie de l'aluminium, la galvanoplastie, les industries du verre et des céramiques, la production d'engrais, la fabrication de polymères fluorés, le décapage des aciers inoxydables, la fluoration de l'eau potable, dans certains pays comme le Canada, (interdite en France), et l'industrie des semi-conducteurs [6].

Dans l'industrie électronique, l'acide fluorhydrique est au cœur de la fabrication de semi-conducteurs à base de silicium. Sa capacité à attaquer l'oxyde de silicium et à le

transformer en composés solubles, est à la base de nombreuses applications pour le nettoyage et la gravure [6].

1.4. Les procédés de défluoruration des eaux

Les procédés d'élimination des fluorures sont très nombreux, les procédés chimique (précipitation), et les procédés physico-chimique classiques (adsorption, échange des ions), et à membrane (électrodialyse, osmose inverse et nano filtration), et des autres procédés comme l'électrocoagulation.

1.4.1. Procédé chimique (précipitation)

Ce procédé fréquemment utilisé en traitement de l'eau, utilise des quantités importantes de réactifs et dans certains cas entraîne l'apparition d'éléments indésirables.

Coagulation – Flocculation – Décantation.

Les sels d'aluminium ou de calcium sont efficaces pour précipiter le fluor. Les réactifs pouvant être utilisés sont la chaux Ca(OH)_2 , le sulfate de calcium CaSO_4 ou le chlorure de calcium CaCl_2 [9], ou chlorure de polyaluminium (CIPA), [12] ont étudié l'élimination de l'arsenic et fluorure par coagulation-adsorption avec ajustement de pH initial et avec deux stages de filtration par l'utilisation de CPAI.

Lorsque l'on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit d'abord une hydrolyse de l'aluminium suivant la réaction [8] :



Avec le sulfate d'aluminium, on a alors :



Dans les deux cas, cela provoque une acidification de la solution : il y a formation d'espèces du type AlOF ou plus probablement $\text{Al}_6\text{OH}_{15}\text{F}_3$. En présence de fluorures, il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium et formation d'un oxyfluorure d'aluminium. La solution obtenue est débarrassée de ses fluorures, mais est acidifiée et chargée en d'autres anions venant du sel d'aluminium ajouté. Avec le

polysulfate d'aluminium, qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante [13] :



Youcef, Leila et Achour, Samia (en 2001) [14] ont étudié la précipitation chimique à la chaux et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en raison de leur efficacité et de la simplicité de leur mise en œuvre. Ce travail a été réalisé sur l'eau de quatre forages du sud algérien. L'expérimentation visait à définir les quantités de chaux à mettre en œuvre en fonction de la teneur résiduelle de l'eau en fluor, puis à contrôler la qualité de l'eau traitée par les deux produits.

Les résultats soient assez voisins par les deux procédés, la précipitation chimique à la chaux apparaît comme plus efficace que la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium pour les eaux étudiées sauf à un type d'eau. Ceci est à rapprocher des différences de teneurs en magnésium présentes dans ces eaux. Les rendements Défluoruration pourraient augmenter avec l'accroissement de la teneur initiale en ions Mg^{2+} . Ceci est à confirmer en étendant l'expérimentation à un plus grand nombre d'eaux naturelles chargées en fluor.

1.4.2. Procédés physico-chimique

1.4.2.1. Procédés physico-chimique classique

a) Adsorption

Les traitements par adsorption les plus efficaces sont l'alumine activée ou encore les matériaux à base d'os (charbon activé créé par incinération d'ossement). Comme le charbon activé et l'alumine activée, les phosphates tricalciques sont susceptibles de retenir les ions fluorures. La décarbonatation en présence de phosphates peut former de la fluoroapatite permettant d'éliminer le fluor. Le pH joue alors un rôle important [9].

Tableau 1.4 : Capacité de Défluoruration de différents adsorbants chimiques.

| Matériaux | Hydroxyde d'aluminium | Charbon actif | Apatite | Charbon d'os | Alumine activée |
|--|-----------------------|---------------|---------|--------------|-----------------|
| Capacité utile (g.L ⁻¹ de F ⁻ par g de matériau) | 0,05 | 0,2 | 0,3 | 1 | 3,3 |

b) Echanges des ions

L'échange d'ion est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération [8].

Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérant et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé.

Tableau 1.5 : Présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques [8].

| Anions | Type 1(-CN ₂ N(CH ₃) ³⁺) | Type 2(-CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH ⁺) |
|-------------------------------|---|--|
| OH ⁻ | 1 | 1 |
| I ⁻ | 175 | 17 |
| NO ₃ ⁻ | 65 | 8 |
| Cl ⁻ | 22 | 2,3 |
| HCO ₃ ⁻ | 6 | 1,2 |
| F ⁻ | 1 | 0,3 |

1.4.2.2. Procédés physico-chimique à membrane (Electrodialyse, osmose inverse, nano-filtration)

En présence de calcium, il y a formation de CaF_2 qui peut être retenu par nano-filtration. La nano-filtration peut être considérée comme une osmose inverse à faible pression.

a) Osmose inverse

L'osmose inverse est utilisée pour traiter les eaux saumâtres et retient les fluorures. Une pression hydrostatique supérieure à 30 bar est appliquée du côté de la membrane où se situe le concentrât. Cette pression dépasse la pression osmotique de l'eau, et l'eau va se déplacer du milieu concentré vers le milieu dilué [8].

b) nanofiltration

Les membranes sont de type microporeuse permettant des pressions ne dépassant pas 20 bars. La nanofiltration n'est pas à proprement parlé une nouvelle technique, mais son domaine d'application, compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, est particulièrement étudiée depuis quelques années. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation-diffusion) [15]. Sous certaines conditions la nanofiltration permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures [16, 17] et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel) pour qu'elle soit directement potable et ceci à un coût inférieur à celui de l'osmose inverse.

Diawara et *al* (en 2004) [18] ont fait des expériences concernant exclusivement des eaux de robinet qui présentent des concentrations en ions fluorure supérieure aux recommandations de l'OMS. Différentes filtrations ont été réalisées à une pression de 5,3 bars et une vitesse de $0,22 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'aide d'un module de nanofiltration semi-ouvert avec différents types de membranes afin d'observer l'effet de la variation du facteur de concentration volumique sur la rétention des ions fluorure.

Dans ce travail les résultats expérimentaux montrent qu'à partir d'une eau saumâtre hyperfluorée, on peut sélectivement retenir les fluorures (plus de 80%) en présence

d'autres ions. Il est alors possible de modifier et de maîtriser la sélectivité entre les différents solutés en jouant sur les conditions opératoires.

Tableau 1.6 : Caractéristique comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.

| Technique | Osmose inverse | Nanofiltration |
|--|---|---|
| Diamètre des pores (nm) | Membrane dense < 0,5 | 1 |
| Rétention des molécules ou des sels (%) | Sels > 95 % | Petites molécules (M 300 g/mol) et selon le type de sel 20 à 95 % |
| Mécanisme de transfert de matière | Solubilisation-diffusion | Solubilisation-diffusion + convection |
| Pression (bar) | > 30 | > 20 |
| Prétraitement et post-traitement | Indispensables : limitation du colmatage physique et chimique | Simplifiés |
| Production (L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹) | 10 à 60 | 50 à 100 |
| Energie consommée (kWh.m ⁻³) | 2 à 3 | 0,5 à 2 |
| Procédés concurrents | Evaporation Electrodialyse Echange d'ions | Echange d'ions Chromatographie |

c) *Électrodialyse*

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente alors (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât).

L'électrodialyse est une technique qui permet une élimination du fluor afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS. Cependant elle est inadaptée aux eaux saumâtres (salinité $>1 \text{ g.L}^{-1}$) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter. L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorure. La compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur [18].

1.4.3. Elimination des fluorures par électrocoagulation

Les procédés d'électrocoagulation se présentent comme une alternative intéressante aux procédés classiques de défluoruration dans le domaine de traitement des eaux usées et les eaux de consommation humaine. En raison du regain d'intérêt pour cette technologie au cours des dernières années et des percées technologiques importantes qui en ont découlé, ce processus électrochimique se veut une avenue de choix au traitement des eaux chargées en polluants. Nous aurons à présenter, dans le 2^{ème} chapitre, le procédé de l'EC et l'illustrer par des travaux publiés, comme méthode de traitement des eaux qui contiennent des ions fluorures.

1.5. Conclusion

La présence des ions fluorures découle d'origines diverses dans les eaux. Ces ions exigent d'être éliminés car elles sont susceptibles de provoquer des problèmes de la santé. L'optimisation et l'amélioration des procédés d'élimination comme le procédé d'EC peuvent contribuer d'une façon notable à éliminer les fluorures dans les eaux.

CHAPITRE 2

ELECTROCOAGULATION (EC)

2.1. Introduction

Le procédé d'électrocoagulation (EC) consiste à dissoudre des électrodes métalliques (de fer ou d'aluminium) sous l'effet d'un courant électrique. Les cations métalliques, générés dans la solution, ont relativement une forte valence ($2+/3+$ ou $3+$) et permettent de coaguler les particules polluantes en solution ou en suspension dans le liquide à traiter. Les floes formés sont ensuite éliminés par filtration ou décantation. En effet, l'EC est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux. L'eau comportant des nitrates, des fluorures, du plomb, etc. peut être traitée par ce procédé [19]. L'électrolyse de l'eau entraîne un dégagement d'hydrogène, au niveau de la cathode, et d'oxygène, au niveau de l'anode (dans certaines conditions), qui permettent aussi d'éliminer une partie des impuretés lors de la remontée des bulles (flottation). Ce phénomène est, néanmoins, négligeable pour certains types d'effluents et certaines conditions électrochimiques [20].

Les ions métalliques, mis en solution lors du passage du courant, se complexent pour former des hydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_{2/3(s)}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$). Et ce sont ces composés qui jouent le rôle d'agents coagulants/adsorbants. Les hydroxydes réagissent avec les matières en suspension ainsi qu'avec certains composés dissous et permettent leur coagulation produisant ainsi des agglomérations de particules/floes décantables (à base de Fe) ou flottables (à base d'Al) [21].

Ce chapitre contient deux parties : la partie contient une étude théorique sur le procédé d'EC, et la deuxième partie concerne une synthèse bibliographique sur le traitement des eaux par EC et les travaux de l'élimination des substances humiques (SH) dans l'eau par ce procédé.

2.2. Procédé d'EC

2.2.1. Origine et évolution du procédé d'EC

Le Tableau 2.1 : présente les applications du procédé d'EC.

Tableau 2.1 les applications du procédé d'EC [19].

| Auteurs | Types d'électrodes | Applications |
|----------------|---------------------------|--|
| Harries | Al + Fe + sel cuivre | Eaux usées urbaines |
| Bonilla | Al | |
| Holden | Al | Eau de surface |
| Sadek | | Eau riche en |
| Beck et al. | Al + Fe | phosphates |
| Vik et al. | Al | Eau très chargée en SH |
| Pazenko et al. | | Emulsions d'huiles |
| Renk | Al + Fe | Eau riche en sable bitumeux et schistes pétrolifères |
| Ryan et al. | | Suspension d'argile |
| Shen et al. | | Eau de teinture et d'impression |
| Lin et al. | | Effluents de l'industrie textile |
| Chen et al. | Al | Rejets liquides des industries de la restauration |
| Abuzaid et al. | | Eau riche en dérivés de nitrates |
| Shen et al. | | Eau industrielle chargée en fluor |
| Khemis et al. | | Emulsions d'huiles industrielles |
| Essadki et al. | | Rejets de textiles et eaux industrielles chargées en fluor |

2.2.2. Principe du procédé d'EC

L'EC est une technique de séparation alternative à la coagulation chimique qui permet la formation des cations métalliques *in situ* par électro-dissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant (Figure 2.1). Il s'en suit une concentration

des espèces colloïdales dans la région proche de l'anode. Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors « interagir » avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent la neutralisation de leur charge et leur coagulation [22]. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées [19]. Cette action permet de rassembler les colloïdes sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation ou flottation, filtration) [19].

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations : elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [23].

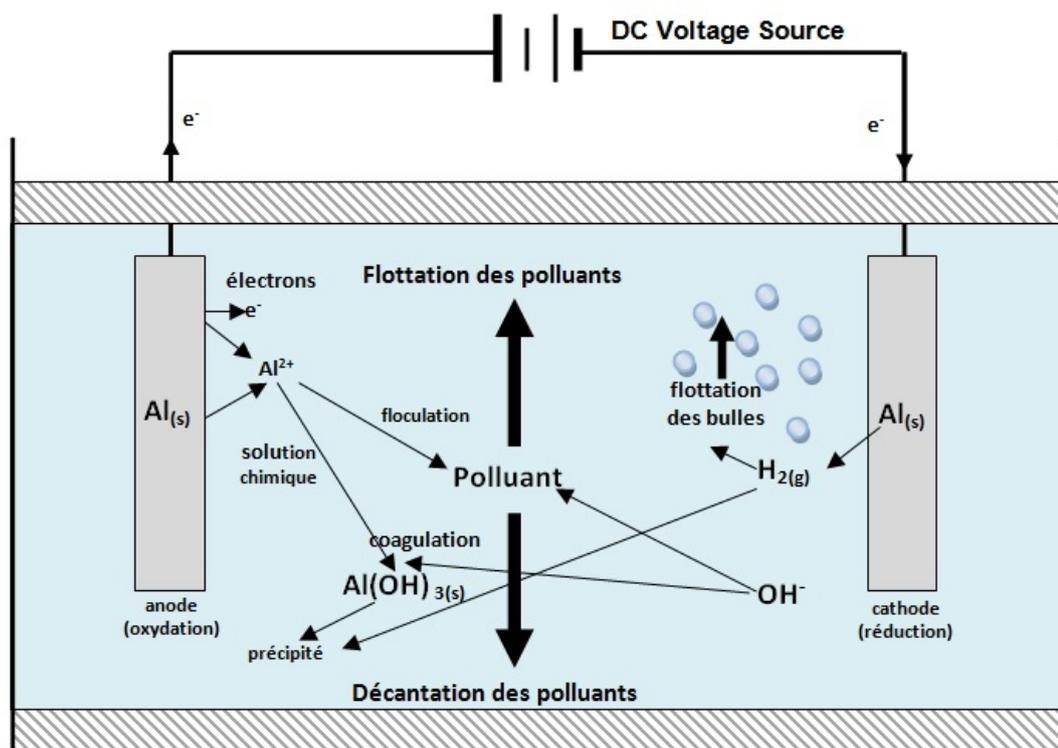


Figure 2.1 : Schéma du principe de l'EC selon Mollah et al. (2004) [3].

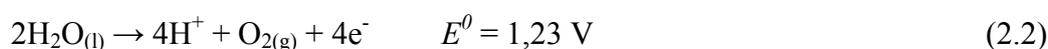
2.2.3. Réactions aux électrodes

Dans le procédé d'EC, le coagulant est produit *in situ* par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage du courant électrique. Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en aluminium soumises au courant continu sont les suivantes [22] :

À l'anode, le métal est oxydé suivant la réaction :



Si la densité du courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau :



En réalité, comme en coagulation conventionnelle, diverses espèces monomériques comme $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{+}$, et polymériques comme $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, sont formées puis se transforment en $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ suivant des cinétiques complexes de précipitation [24]. Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floes facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (*in situ*) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre. En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée. Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (Eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm [25], et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après l'étape de l'EC, ces bulles s'adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant-polluant) et favorisent ainsi leur flottation.

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [26]. Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de

décantation. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même. Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas [19].

Le procédé d'EC peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. Il est possible d'identifier trois processus : le processus électrochimique, la coagulation et la phase de séparation (par flottation ou décantation). Ces trois processus ne sont pas tout à fait indépendants, et peuvent interagir [21]. Le fait que ces processus sont difficiles à étudier séparément dans un réacteur opérationnel explique partiellement l'absence d'une compréhension détaillée du traitement par l'EC. La contribution de ces différents processus peut être conceptualisée grâce à un diagramme de Venn (Figure 2.2) [21].

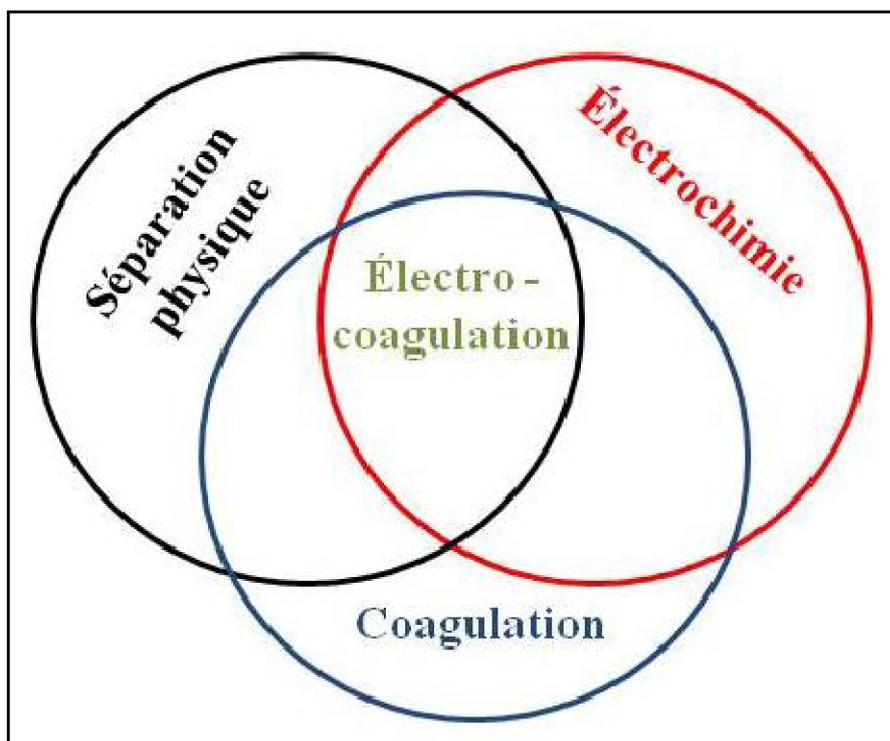


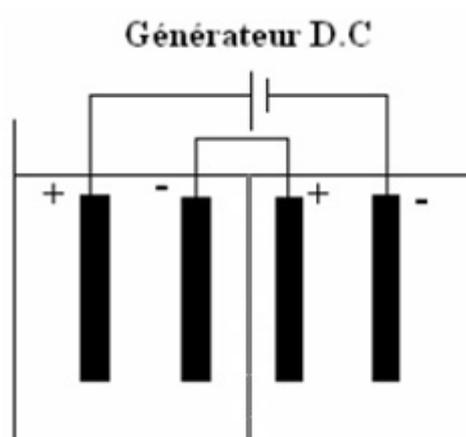
Figure 2.2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC [21].

2.2.4. Modes de connexions du réacteur d'électrocoagulation

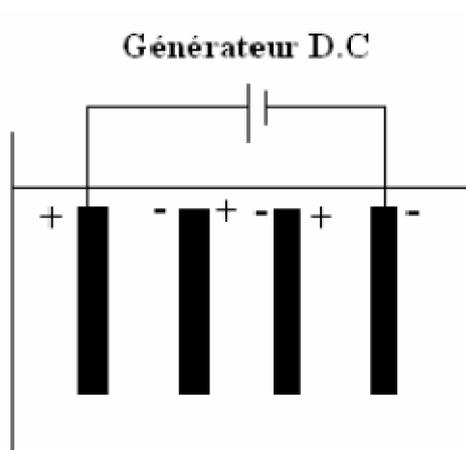
Divers modes de connexions sont étudiés :

- Connexion mono polaire en série.
- Connexion mono polaire en parallèle.
- Connexion bipolaire en série.

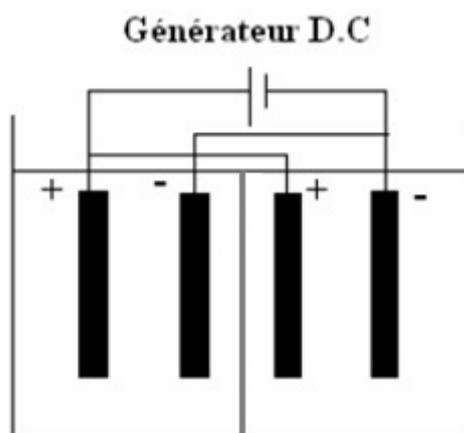
Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.



(a) : Connexion mono polaire en série et équivalent électrique.



(b): Connexion bipolaire et équivalent électrique.



(c) : Connexion mono polaire en parallèle et équivalent électrique.

Figure 2.3 : Différents types de connexion [19].

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que, pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent. En mode en série, l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes). Pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées [19].

2.3. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique $FeCl_3$. Parmi les arguments en faveur de l'EC, on peut citer les suivants :

1. *Pas d'ajout de substances chimiques* : même s'il semble nécessaire, dans certains cas, d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de la conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval [19].

2. *L'élimination des particules colloïdales de petites tailles [27].*
3. *Boues plus denses et moins hydrophiles : cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Des travaux ont montré une réduction du temps de décantation et des coûts de traitement des boues [19].*
5. *Oxydo-réduction : l'EC offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tels que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [19].*
6. *Amélioration de la biodégradabilité des effluents [22].*
7. *L'EC permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [19].*
8. *Peut être mis en complément ou en substitution d'une partie de la station de détoxification [28].*
9. *Réduction du volume de boues produites car le traitement ne nécessite pas l'utilisation de chaux [28].*
10. *Coûts de fonctionnement souvent plus faibles que ceux d'une station classique qui nécessite l'ajout périodique de réactifs.*

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire [19]. La présence de certains ions, tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium [19]. Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant, ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la

consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode [19].

2.4. Espèces en solution

2.4.1. Formes de l'aluminium dans l'eau

L'aluminium peut exister sous différentes formes lors de sa mise en solution. Ces formes sont en équilibre entre elles. Chaque espèce peut subir des modifications suivant une certaine séquence. Le diagramme (Figure 2.3) rassemble les différentes formes de l'aluminium qui peuvent exister lors de la dissolution de l'anode. Aux faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+} . Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, et $Al(OH)^-$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 6 et 7. Au-delà, elle augmente grâce à la formation des ions $Al(OH)_4^-$. Les cations Al^{3+} réagissent avec les molécules d'eau et différents anions Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , des silices et des matières organiques. Plusieurs autres formes d'aluminium sont susceptibles d'exister par polymérisation et hydrolyse. D'après la Figure 2.4, on peut remarquer que :

- À $pH < 3$, l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} . Cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($pH > 6$).

- La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un pH 5.

- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3(s)$) avec un maximum de 95% vers pH 6,5. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8. Cependant sa réaction avec les OH^- en solution permet la formation de composés solubles tels que les cations $[Al(OH)_2]^+$ et $[Al(OH)]^{2+}$.

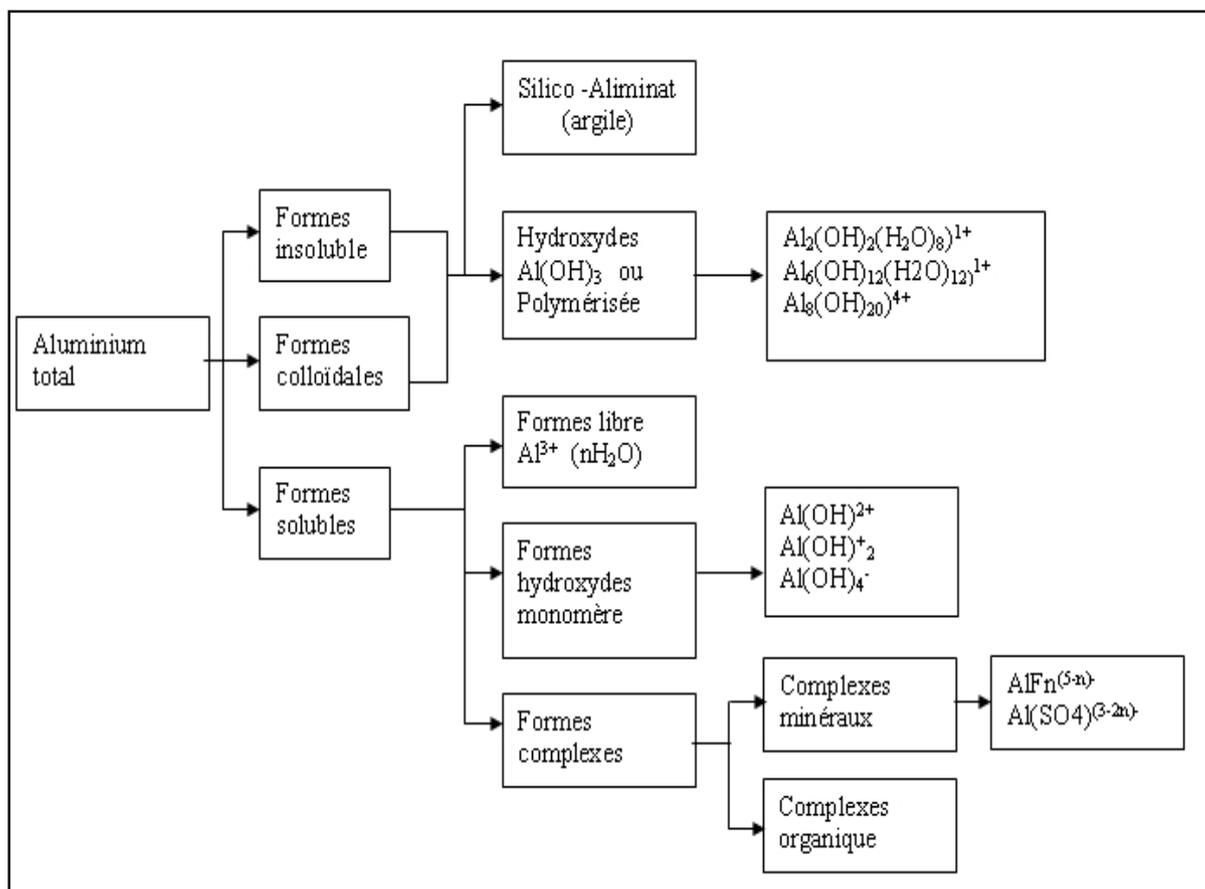


Figure 2.4 : Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'Al [27].

- L'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ commence à se former vers un pH 6 et atteint son maximum de 90% de l'aluminium présent dans la solution vers un pH 9.5. Le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$. En milieu alcalin (pH >11), on trouve deux complexes anioniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à pH < 12. L'aluminium réagit également avec d'autres types d'anions pour former des complexes inorganiques tels que les ions fluorures F^- qui forment avec l'aluminium Al^{3+} les complexes AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- et AlF_5^{2-} . Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'aluminium Al^{3+} en milieu neutre ou acide pour former $\text{Al}(\text{PO}_4)$, $\text{AlH}(\text{PO}_4)^+$ et $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)^{2+}$. Les ions sulfates SO_4^{2-} se combinent avec l'aluminium Al^{3+} et forment les espèces $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ et $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$.

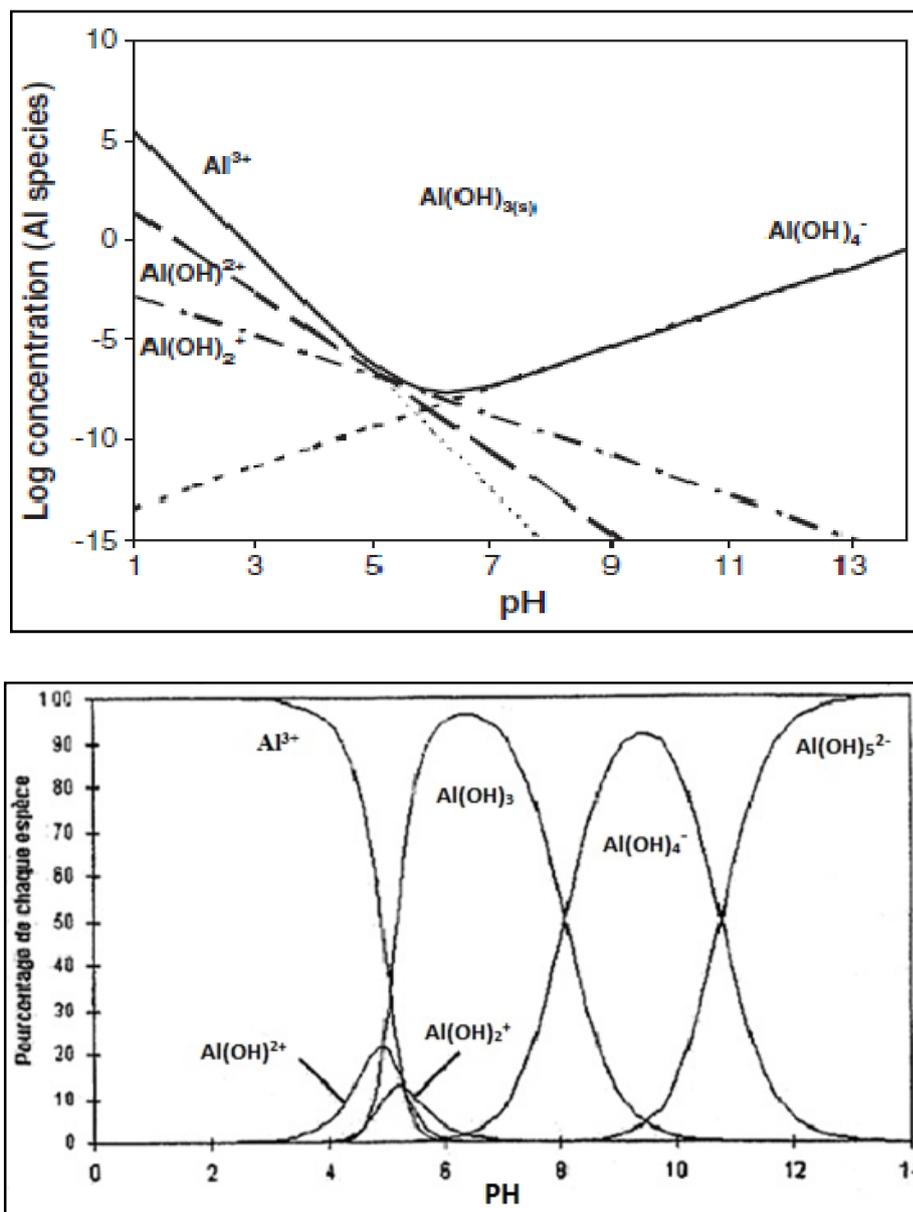


Figure 2.5 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [29].

Les fluorures et les sulfates ne sont complexés par l'aluminium Al^{3+} qu'à des pH acides; alors, qu'à des pH alcalins, les cations aluminium ne sont quasiment pas présents en solution sous leur forme cationique. Ils se lient avec les OH^- pour former des composés colloïdaux ou insolubles. À un degré d'oxydation 0 de l'aluminium et en l'absence d'espèces chimiques pouvant former des complexes solubles ou de sels insolubles avec l'aluminium, le diagramme de Pourbaix (Figure 2.5) présente les domaines de stabilité d' Al , Al^{3+} (cation aluminium), Al_2O_3 (alumine) et Al_2O^- (ion aluminate).

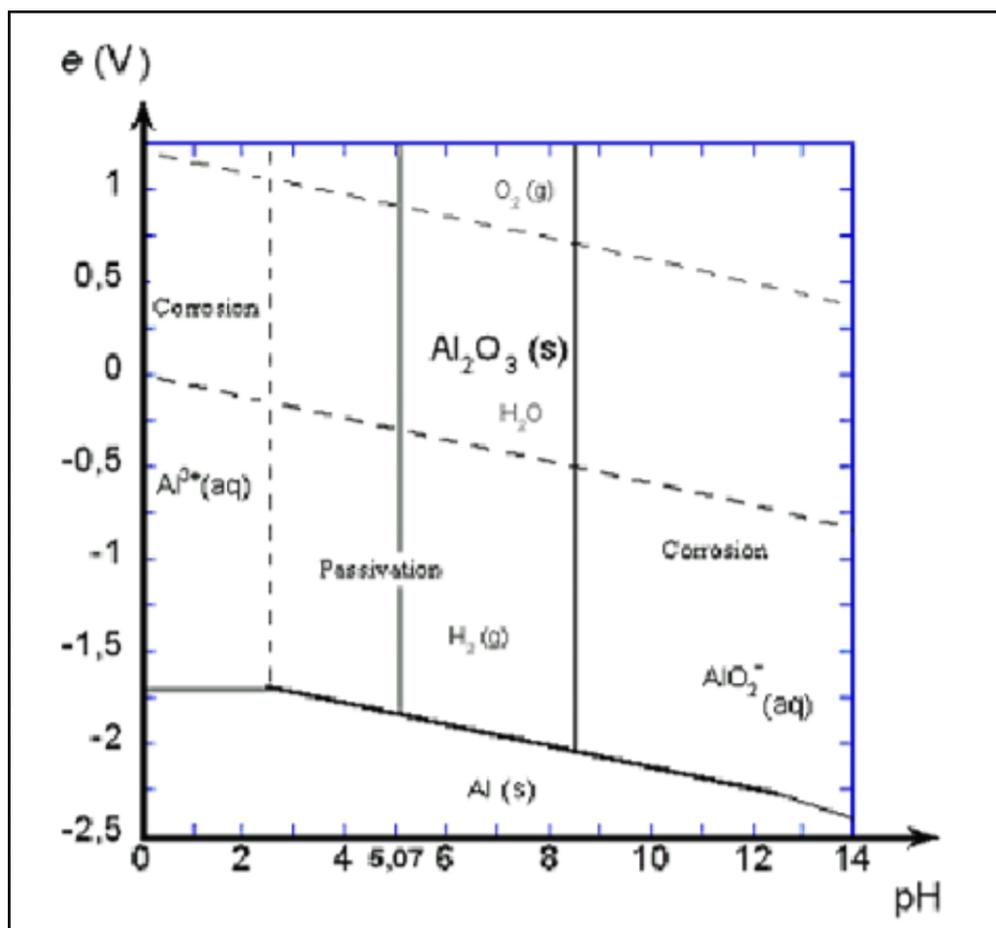


Figure 2.6 : Diagramme de Pourbaix du système Al-H₂O à 25°C [29].

La solubilité de l'alumine, oxyde amphotère, est minimale pour un pH voisin de 8. Elle est plus importante en milieu acide et en milieu basique.

La droite d'équation $\text{pH} = 5,07$ sépare les domaines de prédominance des espèces Al^{3+} (ion aluminium) et $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$. Quel que soit le pH, l'eau et l'oxygène peuvent réagir avec l'aluminium [19].

Aux valeurs de pH comprises entre 3 et 9, on note l'existence du phénomène de passivation ; l'alumine forme une couche protégeant les électrodes contre l'oxydation. Les domaines " Al^{3+} " et " AlO_2^{2-} " correspondent à l'oxydation du métal sous forme d'espèces solubles. Le domaine " Al " correspond à l'immunité du métal. Porter l'aluminium à un potentiel compris dans ce domaine empêche son oxydation.

2.5. Oxydation des électrodes : structure et transfert

L'aluminium réagit spontanément en présence de l'oxygène pour former une couche d'oxyde (alumine) selon la réaction :



En présence d'eau, l'aluminium s'oxyde selon la réaction :



Les énergies libres, ΔG , des deux réactions (2.3) et (2.4) sont respectivement -1675 kJ/mol et -864.6 kJ.mol⁻¹ [19]. Plusieurs travaux ont montré que cette couche d'oxyde, d'une épaisseur comprise entre 4 et 10 nm, est composée, en réalité, de deux sous-couches superposées :

- Une couche compacte et amorphe appelée couche barrière, située juste au contact du métal. La vitesse de formation de cette couche est de l'ordre de quelques millisecondes [28].
- Une deuxième couche à l'extérieur de la couche barrière et qui croît par hydratation à partir de celle-ci, en milieu neutre et faiblement basique avec un pH entre 7 et 8 [19]. Cette couche est moins compacte et plus poreuse, et c'est elle qui réagit avec le milieu extérieur.

2.6. Traitement des eaux par EC

L'efficacité du procédé d'EC est liée à plusieurs paramètres dont les plus importants sont [30] :

- la densité de courant, le matériau utilisé, la surface immergée des deux électrodes, le temps d'électrolyse, la distance entre électrodes, le pH et la conductivité de l'eau à traiter.

Aoudjehane *et al.* (en 2009) [31] ont fait une étude comparative de l'EC et de coagulation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe algérienne (Tasfalout 22/B). Dans le procédé de l'EC, ils utilisaient des électrodes de fer. L'efficacité du procédé est évaluée par la mesure de la turbidité.

Une meilleure efficacité de déstabilisation est obtenue par une augmentation de la densité de courant de 50 à 350 A.m⁻² pour un temps d'électrolyse de 15 min et des concentrations en huile de coupe de 1% (p/p), 2% (p/p) et 4 % (p/p). Un rendement d'élimination en turbidité de 99% a été obtenu pour une émulsion à 4% (p/p), une densité de courant de 150 A.m⁻² et un temps d'électrolyse de 120 min [31]. Le suivi de la cinétique de dissolution de l'électrode de fer sur une période de 120 min a montré qu'une

même efficacité du procédé peut être obtenue pour une diminution du temps d'électrolyse et une augmentation de la densité de courant [32]. En plus, une étude comparative des performances de l'EC et de la coagulation au chlorure ferrique hydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe, a été réalisée. Elle a mis en évidence l'avantage de la coagulation pour l'émulsion à 1% (p/p), pour les différentes densités de courant testées en EC. Par contre, les rendements d'élimination pour les deux procédés sont sensiblement similaires pour les émulsions plus concentrées (2% (p/p) et 4% (p/p)), pour une densité de courant de $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Le pH des émulsions obtenu par les deux procédés après le traitement est différent. Le milieu reste alcalin dans l'EC et il devient acide dans la coagulation chimique [31].

Drouiche *et al.* (en 2005) [32] ont étudié l'EC dans le traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche. L'opération d'EC permettait d'atteindre un pH de 8,5 de boue, et un temps de 320 min pour une précipitation des métaux et une clarification totale de l'effluent (avec un abattement de 80%). Ceci permet son rejet sans aucun danger pour la nature.

Hulser *et al.* (en 1996) [33] observaient que l'EC est fortement améliorée avec des électrodes d'aluminium en comparaison avec celles d'acier. Ceci est attribué à une efficacité plus élevée due à la formation *in situ* de complexes aluminium-hydroxydes par hydrolyse de l'ion aluminate, ce qui ne se présente pas avec les électrodes en acier.

Do et Chen (en 1994) [34] comparent la performance des électrodes pour enlever la couleur de solutions contenant des colorants. Leur conclusion était que les conditions optimales d'EC variaient avec le choix d'électrodes de fer ou d'aluminium. L'efficacité du procédé est également dépendante de :

- La concentration du polluant;
- Le type du polluant;
- La vitesse d'agitation.

Feng *et al.* (en 2007) [35] ont examiné la performance de l'EC avec des électrodes d'aluminium dans le traitement d'eau souterraine contaminée avec l'acide humique (AH). Plusieurs paramètres de travail, tels que densité de courant, concentration d'AH et valeur du pH ont été étudiés. Les résultats expérimentaux montraient que plus la distance inter-électrode était petite, plus la densité de courant est élevée ce qui améliorait le taux de

réduction d'AH. Sous condition acide, quand la concentration d'AH initiale était réglée à 20 mg.L^{-1} et la densité de courant était fixée à $47,6 \text{ A.m}^{-2}$, la concentration d'AH finale était trouvée à $0,43 \text{ mg.L}^{-1}$ (le taux de réduction atteignait 99,8%). Les résultats indiquaient que l'AH dans l'eau souterraine peut être réduit efficacement par l'EC. Le mécanisme d'élimination comprend neutralisation de charge-adsorption et *sweep coagulation*.

Ghernaout *et al.* (en 2009) [36] ont montré que le processus d'EC est très efficace pour le traitement des eaux de surface. Ils ont effectué des tests au laboratoire afin d'examiner l'EC de l'eau de Barrage Ghrib (Algérie) en batch et en utilisant des électrodes en Al et Fe sans ajout de produits chimiques, sans modification du pH, et sans agitation. Les conditions optimales trouvées sont une tension appliquée de courant continu de 8 V et une densité de courant de 74 A.m^{-2} (0,35 A) pendant 45 min pour les deux électrodes. La pollution microbienne est complètement éliminée par le champ électrique alors que la conductivité et la turbidité sont réduits à 27 et 85%, respectivement, pour les électrodes de Fe, et 22 et 97% pour celles en Al.

Ghernaout *et al.* (en 2008) [37] ont étudié l'EC d'une suspension de bentonite. Le processus électrochimique a été réalisé dans une cellule électrochimique, en mode discontinu, équipée d'électrodes de fer, et sans agitation. L'EC s'est révélé performante pour la réduction (> 80%) de la turbidité de la suspension de bentonite. Deux mécanismes de la coagulation primaires peuvent expliquer le comportement expérimental du système :

- A pH acide, la neutralisation des charges superficielles des argiles, et à pH alcalin le piégeage des particules argileuses dans un floc à base métallique.
- A pH neutre, la forme cationique (Fe^{2+} et Fe^{3+}) du métal neutralise les particules colloïdales et procède à la formation des hydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$) qui adsorbent les colloïdes (*sweep coagulation*).

Ghernaout *et al.* (en 2009) [38] ont étudié l'EC des AH. Ce travail consista à utiliser de l'eau distillée pour préparer les solutions de l'AH.

Des tests utilisant des électrodes de fer afin d'examiner les mécanismes impliqués dans l'EC des solutions humiques (10 mg.L^{-1}), en mode discontinu, en utilisant des électrodes en aluminium, avec modification du pH, et sous agitation magnétique. Le pH de la solution a été ajusté à trois valeurs représentatives : 2 (acide), 7 (neutre) et 12 (alcalin).

Sur la base du suivi de l'intensité du courant en fonction de la variation de la tension appliquée et la littérature pertinente, trois mécanismes sont proposés pour le pH acide, neutre et alcalin. Pour un pH de 2, le *Mécanisme 1* explique la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. Pour un pH de 7, le *Mécanisme 2* concerne à la fois les variétés de production de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Pour le pH 12, le *Mécanisme 3* est caractérisé par l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. A partir de ces résultats, on peut constater qu'il ya une dépendance extrêmement élevée d'espèces de fer du pH dans le système d'EC. Enfin, un processus d'EC en utilisant des électrodes en aluminium (mieux que celles de fer) s'est révélé très efficace pour l'élimination de l'AH (plus de 70 %) par neutralisation de charge et adsorption (densité de courant $16,6 \text{ A.m}^{-2}$ pendant 30 min à pH 7).

Plusieurs travaux pratiques fait sur la Défluoruration des eaux pour étudiés les effets des paramètres opérationnel sur l'efficacité de traitement par le procédé d'EC.

Khatibikamal *et al* (en 2010) [39] ont étudié l'effet en détail de différents paramètres tels que le pH, la tension, temps de rétention hydraulique (HRT) et le nombre de plaques d'aluminium entre l'anode et la cathode, pour l'élimination des fluorures par l'EC avec deux types de réacteurs monopolaire et bipolaire. L'étude fait par des eaux usées industrielles traitées origine à partir de l'industrie sidérurgique.

Avec le réacteur monopolaire, une Fluorure diminue avec l'augmentation du temps d'électrolyse et, après 5 min concentration de fluorure diminue de $4,84$ à $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$ avec une l'efficacité d'élimination de 90%, l'élimination du fluorure augmente avec le temps jusqu'à ce que la cinquième minute lorsque l'élimination du fluorure atteint un plateau. Deux étapes peuvent être clairement identifiées, à savoir, un réactif et une étape de stabilisation. Le taux de réduction du fluorure diminue avec le temps et, finalement, le fluorure est proche de zéro.

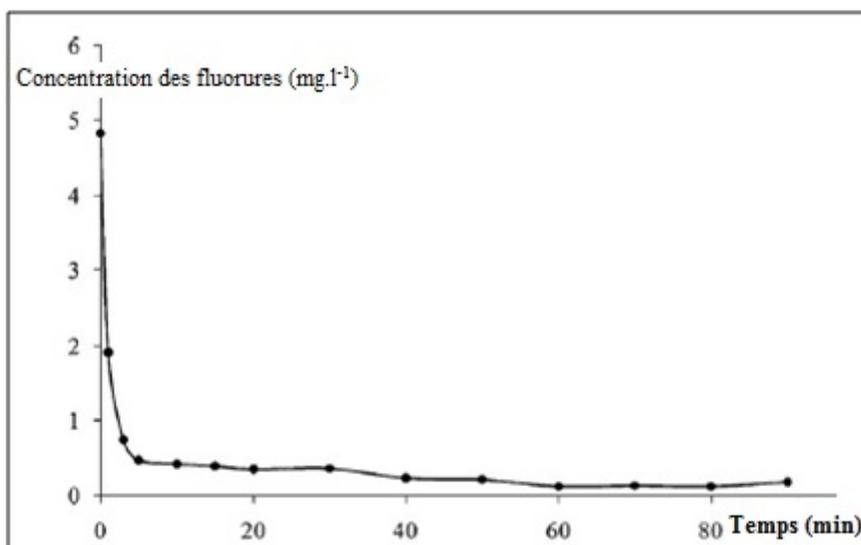


Figure 2.7 : Evaluation d'élimination des fluorures avec temps d'électrolyse à $E=30V$.

La concentration de fluorure finale après 5 min atteint à $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Alors que, dans le réacteur monopolaire le fluorure final concentration après 5min est de $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$. Par conséquent, le fluorure l'efficacité d'élimination augmente de 90% à 93% en nombre de plus en plus des plaques d'aluminium dans le réacteur. Mais un nombre croissant d'appoint plaques à 2 et 6 à des effets négatifs sur l'efficacité d'élimination. Après plaçant 2 et 6 assiettes dans le réacteur, la concentration de fluorure finale après 5min atteint à $0,87$ et $1,06 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivement. Dans d'autres termes, l'efficacité d'élimination du fluorure diminue de 82,6% et 78,8% après avoir placé 2 et 6 assiettes dans le réacteur, respectivement. En conséquence, dans l'exploitation des réacteurs de l'EC, une attention particulière doit être payée à nombre optimal de plaques d'aluminium d'appoint afin d'optimiser efficacité d'élimination. Parce que l'ajout de plaques peut à des effets négatifs effet sur l'élimination des fluorures. Ce phénomène pourrait s'expliquer en ce qui concerne le fait que le placement des plaques d'aluminium pourrait se traduire par la production des plusieurs précurseurs de coagulant et, par conséquent, plus coagulant est générée. Ajout de plus de résultats plaques en augmentant la résistance de solution et en fonction de la règle Ohm, le courant électrique est réduit. Par conséquent, bien que la zone active augmente, la concentration des précurseurs de coagulant diminue.

Emamjomeh, et *al* (en 2011) [40] ont étudié l'électrocoagulation/flottation pour la compréhension du mécanisme d'élimination fluorure.

Les résultats expérimentaux élucidé que la flottation processus d'électrocoagulation est fortement dépendante du pH de la solution. Lors d'une plage de pH de 5-8, le insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$ est la plus répandue. Les espèces solubles $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est l'espèce prédominante lorsque le pH final est porté à 10. Les complexes de fluorures comme AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , et AlF_4^- prédominent dans une solution acide jusqu'à précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'efficacité d'élimination diminuée lorsque le pH final a été augmenté à 10 de 8. Le fluorure résiduelle peut se produire dans différentes formes dissoutes (F^- , Alf^{2+} , Alf^{4-}) ou finement formé à l'état solide (cryolithe, $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$). Le mécanisme de l'élimination de fluorure était confirmé être non seulement l'adsorption de concurrence entre OH^- et F^- mais aussi la formation de cryolithe solide dans la gamme de pH final de 5-8. Il pourrait être entraîné que le processus de Défluoruration est plus efficace pour le final pH compris entre 6 et 8. En ce qui concerne les résultats de la diffraction des rayons X, la formation du complexe de fluorhydroxyde aluminium est maximisée qui est le principe but pour défluoruration par électrocoagulation.

2.7. Conclusion

Le procédé d'EC est vraiment performant pour les l'élimination des divers polluants organiques et minéraux dans le domaine de traitement des eaux. L'amélioration de ce procédé peut donner de meilleurs résultats.

CHAPITRE 3 MODELISATION DU PROCEDE D'EC

3.1. Introduction

Le développement de modèles descriptifs mathématiques, qui sont compatibles avec les processus qui se déroulent dans un système physique, peut se considérer comme une approche pertinente. Ceci est dû au fait que ces modèles peuvent confirmer la validité des hypothèses sur lesquelles les modèles se sont basés. En plus, les modèles bien établis auront à fournir une compréhension plus profonde du système physique à décrire [41].

Une fois les modèles validés, avec des données expérimentales, ils peuvent être utilisées pour dimensionner des procédés et analyser des situations fonctionnelles possibles [41]. Pour ces raisons, au cours des dernières années, plusieurs modèles ont été développés pour expliquer l'efficacité du procédé d'électrocoagulation (EC) pour le traitement des différents types d'eaux. Plusieurs paramètres électro-physicochimiques (l'intensité du courant électrique, le voltage appliqué, le temps de séjour, l'agitation, le pH, le support électrolytique, etc.) et plusieurs facteurs extérieurs (coût de l'énergie électrique, prix de l'appareillage électrochimique, etc.) affectent directement le traitement des eaux par le procédé de l'EC. Ainsi donc, la détermination de l'optimum de ce procédé électrochimique est souvent difficile et moins exacte. Ceci dit, un modèle qui peut représenter de façon fiable et fidèle tous les processus impliqués dans ce type de traitement est encore loin d'être obtenu.

L'état actuel des connaissances concerne les différents modèles qui impliquent les différentes approches descriptives pour certains des processus physiques. Dans ce chapitre, on présentera les modèles appliqués dans le procédé d'EC. En outre, une synthèse bibliographique sur des travaux de l'EC, pour le traitement des différents types des polluants dans les eaux, réalisés et modélisés.

3.2. Modélisation et modèles existants

Une modélisation en EC peut, en fait, se faire à plusieurs niveaux. En effet, on peut modéliser non seulement les phénomènes qui se passent dans la cellule électrochimique, c'est-à-dire les paramètres globaux tels que la densité de courant et la tension de cellule, mais on peut aussi modéliser les abattements ou les cinétiques d'élimination des polluants au cours du traitement [20].

3.2.1. Modèles électrochimiques

a) *Principale loi de l'électrolyse ou la Loi de Faraday*

L'une des principales lois explicitant les réactions d'EC est *la seconde Loi de Faraday*. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis. La *seconde Loi de Faraday*, relative à une électrode, est comme suit [24]:

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \times t}{F} \quad (3.1)$$

Avec:

$m_{théorique}$: Masse théoriquement dissoute en g.

M : Masse molaire de l'ion considéré en $g \cdot mol^{-1}$.

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

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A.

t : Durée d'électrolyse en s.

F : Constante de Faraday = $96500 \text{ C} \cdot mol^{-1}$.

À partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique ($R_{anodique}$):

$$R_{anodique} (\%) = \frac{\text{Masse expérimentalement dissoute (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la Loi de Faraday}} \times 100 \quad (3.2)$$

Si le modèle d'électrolyse comprend p électrodes et est alimenté par un liquide ayant un débit Q_e , alors [19]:

$$C = \frac{m \times (p-1)}{Q_e} \quad (3.3)$$

Avec:

C : Débit massique du métal dissous (kg.h.m^{-3}) ;

Q_e : Débit d'alimentation de la cellule ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) ;

p : Nombre d'électrodes ;

m : Quantité théorique du métal dissous (kg).

Si d'autres réactions électrochimiques se déroulent simultanément, le courant d'électrolyse n'est pas entièrement utilisé par la réaction d'oxydation.

b) Etapes de la réaction électrochimique (la vitesse globale)

Pour qu'une réaction soit thermodynamiquement possible, il faut :

- Dans le cas d'une oxydation, c'est-à-dire le potentiel E_A est supérieur à $E_{A\text{éq}}$, le potentiel d'équilibre électrochimique du couple redox considéré.

- Dans le cas d'une réduction, c'est-à-dire le potentiel E_C est inférieur à $E_{C\text{éq}}$, potentiel d'équilibre électrochimique du couple redox considéré.

Cependant, si ces conditions sont nécessaires, elles ne sont pas suffisantes puisque les valeurs des potentiels n'apportent aucune indication concernant, en particulier, les cinétiques des réactions. Pour rendre compte de ces vitesses de réactions, il faut considérer les différentes étapes qui interviennent lors d'une réaction électrochimique et qui sont présentées dans la Figure 3.1. La vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière, de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode [30], [42].

Cela implique, bien entendu, que la vitesse globale d'une réaction électrochimique est dépendante des cinétiques des réactions et des processus les plus lents, ces étapes étant alors qualifiées de cinétiquement limitantes. Comme nous l'avons vu précédemment, à chacune des étapes, est associée une surtension. La somme des surtensions correspondant

alors à la réaction électrochimique globale. Les différentes relations indiquées dans la littérature sont issues des travaux de Faraday. La relation de proportionnalité entre le courant Faradique et la vitesse d'électrolyse est :

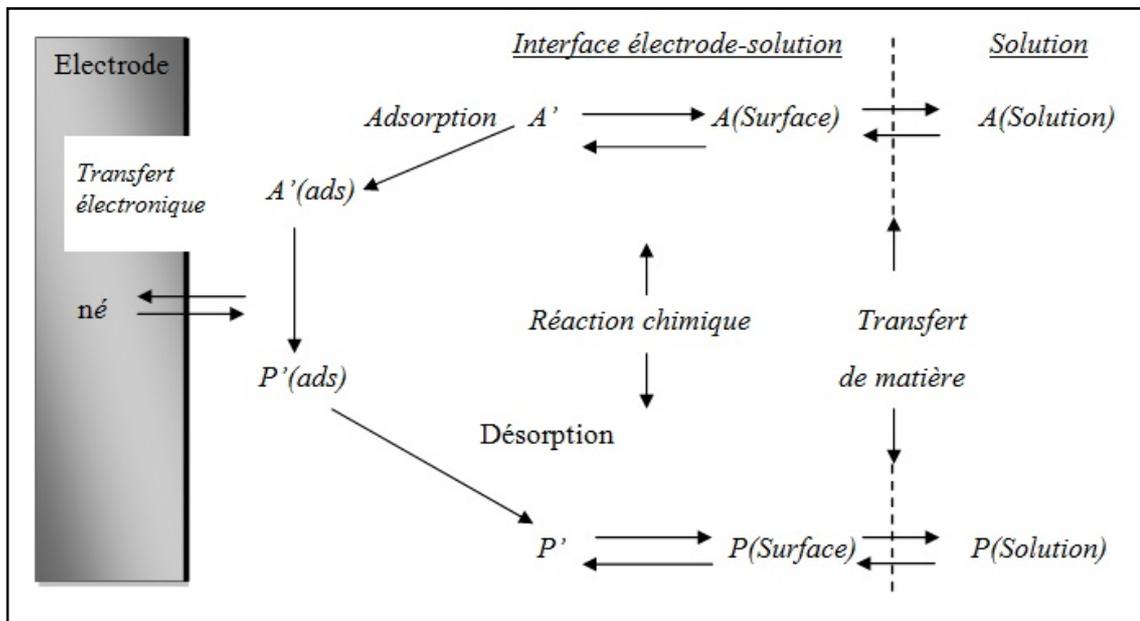


Figure 3.1 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique [42].

$$v = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (3.4)$$

Avec :

v : Vitesse d'oxydation ou de réduction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$).

F : Constante de Faraday.

n : Nombre d'électrons dans la réaction considérée.

A : Surface active de l'électrode (cm^2).

I : Intensité de courant (A).

i : Densité de courant (A.cm^{-2}).

A partir de l'Equation (3.4), de nombreux modèles ont été établis en fonction des étapes déterminantes de la vitesse de la réaction globale. On peut, ainsi, établir des modèles concernant les vitesses de réactions lorsque le transfert de matière est l'étape

limitant ou, au contraire, lorsque c'est une réaction chimique qui détermine la vitesse de la réaction électrochimique globale [29].

c) Modèles électrochimiques de l'impédance

La modélisation de la cellule électrochimique permet de déterminer les différentes valeurs des résistances de transfert de charges et de capacités. Les résistances représentent la difficulté du système à transférer les charges électroniques sous forme d'ions ou réciproquement au niveau de la surface de l'électrode. Les capacités électriques représentent la potentialité des doubles couches à stocker les ions [20].

La modélisation de l'impédance de la cellule électrochimique peut être faite en considérant des circuits électriques équivalents composés de résistances et de capacités pour représenter l'électrode plongée dans la solution [28].

3.2.2. Modèles électriques

Chen *et al.* (en 2002) ont développé des modèles intensité-potentiel sur la base de la Loi de Tafel:

$$E = E_0 + A \ln \left[\frac{i}{1 - \frac{i}{B}} \right] \tag{3.5}$$

Où les paramètres E_0 et A sont en Volts, et B un nombre adimensionnel.

Des modèles ont été développés, en les appliquant sur les électrodes d'aluminium non passivées ou bien passivées en EC [43]. Les auteurs ont, ensuite, examiné l'oxydation à l'anode, la réduction à la cathode, et la réaction d'hydrolyse dans le milieu afin d'évaluer les différentes modalités possibles en utilisant l'équation de Tafel et l'équation de Nernst-Planck, afin de proposer les relations mathématiques suivantes pour les calculs de valeurs U_0 :

$$U_0 = A + \eta_{a,p} + \frac{d}{\kappa} j + k_1 \ln j \tag{3.6}$$

Où U_0 est le potentiel, A et K_1 sont les termes, j est la densité de courant constante ($A.m^{-2}$), d est la distance nette entre les électrodes (m), $\eta_{a,p}$ est le potentiel d'anode passive (V) et κ la conductivité de l'eau usée ($\Omega^{-1}.m^{-1}$).

Pour une électrode non passive, le passif de potentiel peut être négligé. Pour une électrode passive, la relation (3.6) peut être réarrangée en :

$$U_0 = A + \frac{d}{k}j + k_1 \ln j + \frac{K_2 j^n}{k^m} \quad (3.7)$$

Où K_2 est le terme constant. Il convient toutefois de mentionner que les valeurs de A , K_1 , K_2 , m et n doivent être déterminées expérimentalement.

3.2.3. Modèles d'élimination des polluants

Plusieurs travaux ont été faits pour modéliser le procédé d'EC pour l'élimination des polluants dans l'eau et l'effet des différents paramètres sur l'efficacité de ce procédé.

3.2.3.1. Modélisation d'EC à travers les modèles et la cinétique d'adsorption

Nous avons vu que l'EC est la coagulation-floculation par déstabilisation des particules polluante par les cations générés après la dissolution électrochimique préalable de l'anode d'aluminium. L'ensemble des processus qui conduisent à une séparation par EC est extrêmement complexe puisqu'il y a aussi une étape de capture de ces microparticules par les bulles d'hydrogène, puis agglomération vers la surface libre pour créer le floc [19]. Du mécanisme de la coagulation-floculation est l'adsorption, l'adsorption est la fixation d'un adsorbant (liquide, gaz, particules solides) sur la surface libre d'un adsorbant (solide). Le processus dépend fortement de la nature de l'adsorbant, de son affinité envers l'adsorbant, et aussi de la disponibilité des surfaces libres engendrées par le réseau des pores et cavités dans le solide.

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique (*physisorption*) et l'adsorption chimique (*chimisorption*).

Lorsqu'il s'agit de l'adsorption physique, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de van der Waals et les forces électrostatiques. Dans ce cas, l'adsorption se produit sans aucune modification de la structure moléculaire, et le processus est parfaitement réversible (désorption) grâce à une diminution de pression ou une augmentation de température.

Dans le cas de l'adsorption chimique, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbant est le résultat d'une ou plusieurs réactions chimiques. Des liaisons chimiques sont alors établies, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte que celle de la physisorption. Le processus est moins réversible dans certains cas que dans d'autres.

Le polluant est généralement adsorbé à la surface des floes générés électrochimiquement. L'analyse critique de l'EC des polluants révèle qu'il ya deux processus distincts qui ont lieu, à savoir (Chithra et Balasubramanian, en 2010) [44] :

- Processus électrochimique par le quelles floes du métal sont générés.
- Processus physico-chimique par le quelles effluents sont adsorbés à la surface des floes.

a) Modèles d'adsorption

a.1) Modèle de Henry

Ce modèle prédit qu'à faible concentration, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration :

$$\rho_s \Gamma_e = K_H C_e \quad (3.8)$$

Où :

K_H : Constante de Henry.

Γ_e : Quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant (mol.mol^{-1}).

ρ_s : Masse volumique de l'adsorbant (kg.m^{-3}).

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre.

La relation de Henry doit être valable pour tous types de systèmes adsorbat-adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé, *domaine de Henry*. Dans ce domaine, les quantités adsorbées ainsi que les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles [19].

a.2) Modèle de Langmuir

Ce modèle décrit correctement l'équilibre adsorbant/adsorbat, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il s'agit de l'un des modèles d'isothermes les plus connus [19, 45,48].

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.9)$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mg.g^{-1}).
- C_e : Concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse en (mg.L^{-1}).
- K : Constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la *constante de Langmuir* (L.mol^{-1}). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.
- q_{max} : Quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mg.g^{-1}).

La linéarisation du modèle de Langmuir est écrite comme suivant :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} C_e \quad (3.10)$$

a.3) *Modèle de Freundlich*

Le modèle de Freundlich est une loi purement empirique .Elle tient en compte le caractère hétérogène de l'adsorption. Dans ce cas les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau du solide [19, 45, 46].

$$q_e = k_F C_e^{1/p} \quad (3.11)$$

Où k et p sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

Au contraire du modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich ne présente pas une saturation des pores de l'adsorbant. La quantité adsorbée augmente infiniment avec la concentration en adsorbat en solution [19].

La linéarisation du modèle de Freundlich est écrite comme suivant :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{p} \ln C_e \quad (3.12)$$

a.4) *Modèle de Langmuir- Freundlich*

Le modèle de Langmuir-Freundlich est une généralisation des deux isothermes (Freundlich et Langmuir).

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e^n}{1 + K C_e^n} \quad (3.13)$$

b) Cinétique d'adsorption

b.1) Equation de cinétique de pseudo premier ordre (Equation de Lagergren)

La cinétique d'adsorption peut être écrite comme suivant [44, 47] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.14)$$

Où q_e et q_t se rapportent à la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre et à tout moment t , respectivement, et k_1 renvoie la constante d'équilibre. L'intégration de l'Equation (3.14) avec les conditions aux limites $t=0$ à t , et $q_t = 0$ à q_t , donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.15)$$

b.2) Equation de cinétique de pseudo deuxième ordre

L'équation de pseudo deuxième ordre peut être donnée en [44, 47, 48] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.16)$$

Où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption.

L'intégration de l'Equation (3.16) pour les conditions aux limites $t=0$ à t , et $q_t = 0$ à q_t , donne :

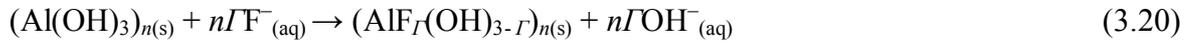
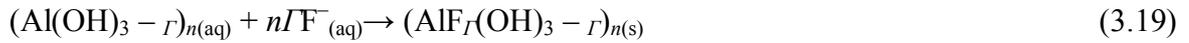
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.17)$$

La vitesse initiale d'adsorption h (mg/g min) quand $t \rightarrow 0$, peut être définie comme [47] :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (3.18)$$

Hu *et al.* [49] appliquent l'équation de Langmuir pour spécifier la cinétique de la réaction d'élimination des fluorures par EC en utilisant des anodes en aluminium comme coagulant pour l'élimination du fluorure. L'aluminium métallique est oxydé en ions aluminium. Les ions aluminium sont transformées en espèces polymériques ou en

Al(OH)_{3(s)} qui sont des floes pouvant co-précipiter ou adsorber les ions fluorure, tels que présentés par les réactions suivantes :



Où Γ représente les moles d'ions fluorure en levées par mole des Al(III), à un pH d'équilibre choisi.

Hu *et al.* Rapportent que le taux de défluoruration du processus d'EC est du premier ordre par rapport au fluorure comme mentionné par l'équation de concentration (*modèle de FOK, first-order-kinetics*):

$$[\text{F}^{-}](t) = [\text{F}^{-}]_0 \exp(-K_1 t) \quad (3.21)$$

Où K_1 représente la constante de vitesse de premier ordre et t est le temps de la réaction. Si la conclusion est vraie, alors K_1 doit être indépendante de la concentration initiale de fluorure.

Le temps de contact pour les ions de fluorure et les floes de (Al(OH)₃)_n pour atteindre l'équilibre est environ 2h dans le processus de coagulation classique. Le taux de libération d'Al(III) est inférieur à celui de la formation du précipité hydro-fluoro-aluminium dans la défluoruration par EC, lorsque la densité de courant est inférieure à 200Am⁻². Par conséquent, la réaction est instantanées il a densité de courant est inférieure à 200Am⁻². En conséquence, la forme co-précipitât si tout l'Al(III) a publié avec le fluorure.

Avec l'utilisation de l'Equation de Langmuir et la cinétique du premier ordre, Hu *et al.* [62] ont développé un modèle pour la cinétique d'EC :

$$\frac{-d[\text{F}^{-}]}{dt} = \varepsilon_{Al}\varepsilon_c \frac{nI}{ZFV} \frac{\Gamma_{max}k[\text{F}^{-}]}{1+k[\text{F}^{-}]} \quad (3.22)$$

Où ε_{Al} est l'efficacité de formation d'hydro-fluoro-aluminium, F constant de Faraday, V est le volume de la solution ε_c représente le rendement en courant, et n est le nombre des cellules.

Selon l'Equation (3.22), le taux de la défluoruration suit une cinétique de premier ordre si $1/k \gg [\text{F}^{-}]$ et suit une cinétique d'ordre zéro si $[\text{F}^{-}] \ll 1/k$. L'ordre de la réaction est

variable. Par conséquent, le modèle ci-dessus est appelée le modèle de la *cinétique d'ordre variable* (VOK *variable order kinetic*).

Les résultats de la simulation, en utilisant le modèle de la VOK pour différentes concentrations initiales du fluorure, ont été d'une bonne corrélation ($R^2 > 0,99$) révélant que le modèle peut réussir à simuler la défluoruration avec le procédé de l'EC avec différents concentrations initiales du fluorure. Les paramètres (Γ_{max} et k) pour le modèle VOK n'ont pas varié avec la concentration du fluorure initial. Ce fait rend le modèle de VOK plus pratique pour simuler la cinétique de défluoruration par EC.

Chithra et Balasubramanian (en 2010) [44] ont mené des expériences pour traiter le colorant bleu acide (Acide Blue 113) par EC à l'aide d'anodes d'aluminium et acier doux couvrant un large éventail de conditions de fonctionnement. Ils supposent que le polluant peut agir comme un ligand pour se lier au fer hydraté/Al formé *in situ* comme précipité gélatineux. C'est plus cherché à étendre les modèles isothermes d'adsorption pour l'élimination des polluants par Langmuir, Freundlich...

Après leurs tests des résultats pratiques et les modèles de la cinétique, ils arrivent à :

- L'EC des effluents du textile suivent une cinétique de pseudo deuxième d'ordre et la constante de vitesse de la réaction est influencée par la densité de courant, le pH et la concentration d'effluent initiale.
- L'EC a été modélisée à l'aide d'isotherme d'adsorption. Et il a été observé que les modèles isothermes de Langmuir correspondent de manière satisfaisante avec les observations expérimentales.

3.2.3.2. Travaux réalisés sur la modélisation pour l'élimination des polluants au cours du procédé d'EC

Matteson *et al.* (en 1995) [49] ont élaboré un modèle simplifié d'EC pour une suspension monodisperse agitée entre deux électrodes planes et parallèles. Ils sont supposés que les particules, qui migrent par électrophorèse à l'anode, sont neutralisées par les hydroxydes de fer. Soit N le nombre de particules par unité de volume qui ont rencontré l'anode au temps t . Le nombre de particules dN par unité de volume rentrant en contact avec l'anode pendant le temps dt est donné par :

$$\frac{dN}{dt} = -k_2 N_{aveck_2} = u_E / V_S \quad (3.23)$$

Où S est la surface active de l'électrode, V_S est le volume de la suspension et u_E est la vitesse électro-phorétique calculable par l'équation de Henry.

Pour des valeurs de ka intermédiaires ($0,1 < ka < 100$), Henry (en 1931) a introduit un facteur de forme $f(ka)$ qui est fonction de l'épaisseur de la double couche et du rayon de la particule. La mobilité électro-phorétique devient alors :

$$u_E = \frac{2E\xi\epsilon}{3\mu} f(ka) \quad (3.24)$$

Où E est la force de champ entre les électrodes, ξ est le potentiel Zêta, ϵ est la constante diélectrique, μ est la viscosité de phase continue et $f(ka)$ est compris entre 1 et 1,5. Dans certains cas, les forces de retardation et de relaxation, négligées dans ces modèles, peuvent fortement influencer la mobilité électro-phorétique.

L'intégration de l'Eq. (3.18) donne :

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k_2 t} \quad (3.25)$$

Où N_0 est le nombre de particules par unité de volume à $t=0$. La fraction de particules neutralisées par les hydroxydes de fer à l'anode s'exprime alors par :

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - e^{-k_2 t} \quad (3.26)$$

Ils ont supposé que les particules neutralisées circulent ensuite dans le liquide et coagulent avec les autres particules neutralisées par choc brownien (diffusion). Ils proposent, par analogie avec le modèle de *Smoluchowski*, la relation suivante du second ordre pour décrire la cinétique de disparition des particules dans le floc :

$$\frac{dN}{dt} = -k_1 N^2 (1 - e^{-k_2 t})^2 \text{ avec } k_1 = \frac{4}{3} \frac{k_B T}{\mu} \quad (3.27)$$

Où la constante k_1 représente le coefficient de disparition des particules par agitation brownienne (k_B : constante de Boltzmann). La résolution de l'Equation (3.27) donne pour une EC par batch (en mode discontinu) la fraction de concentration résiduelle non floculée au temps t :

$$\frac{N}{N_0} = \left[1 + k_1 N_0 t + \frac{k_1 N_0}{k_2} (-1.5 + 2e^{-k_2 t} - 0.5e^{-2k_2 t}) \right]^{-1} \quad (3.28)$$

Cette formule a été validée par les mêmes auteurs (Matteson *et al.* 1995) pour une suspension de kaolin. Cependant, elle repose sur des mécanismes d'EC qui ne sont pas prouvés. Par ailleurs, cette formule de cinétique innovante n'a pas été vérifiée par d'autres travaux.

Cañizares *et al.* Parte(1) (2007) [41] ont développé un modèle mathématique du procédé d'EC qu'ils ont testé par des données expérimentales obtenues au cours du traitement des suspensions de kaolin. Le modèle détermine la concentration des différentes espèces d'aluminium en fonction de la concentration totale en aluminium et du pH. Le modèle était basé sur plusieurs hypothèses concernant la description de la cellule, la spéciation de l'aluminium et des polluants, et les principaux mécanismes de réaction impliqués. Ce modèle a également estimé que les interactions entre les polluants et les espèces coagulants pourraient être décrites par des équations de pseudo-équilibre. Le modèle a été appliqué avec succès à l'EC des suspensions de kaolin et a pu donner une très précise description des résultats du traitement.

En même année, Cañizares *et al.* Parte (2) [50] ont développé un autre modèle pour simuler le traitement de déchets pollués par de l'Eriochrome Noir T (l'un des déchets types des colorants). Dans le traitement des eaux usées polluées par l'Eriochrome Noir T (EBT), les hypothèses spécifiques qui devraient être considérés sont les suivants:

- Les mécanismes principaux de la coagulation qui peuvent expliquer les observations expérimentales pour l'EC de l'EBT avec des électrodes en Al sont : (1) la neutralisation des groupes ionisés des molécules de l'EBT par la liaison de ces groupes à l'aluminium chargé positivement et (2) l'adsorption ou le piégeage des molécules organiques au sein d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium.

- Les molécules de l'EBT subissent une ionisation de plusieurs groupements fonctionnels dans l'eau. Et le niveau de l'ionisation dépend du pH. Ainsi, en solution aqueuse, l'EBT peut être présent sous trois formes différentes (espèces réels) (Figure 3.2):

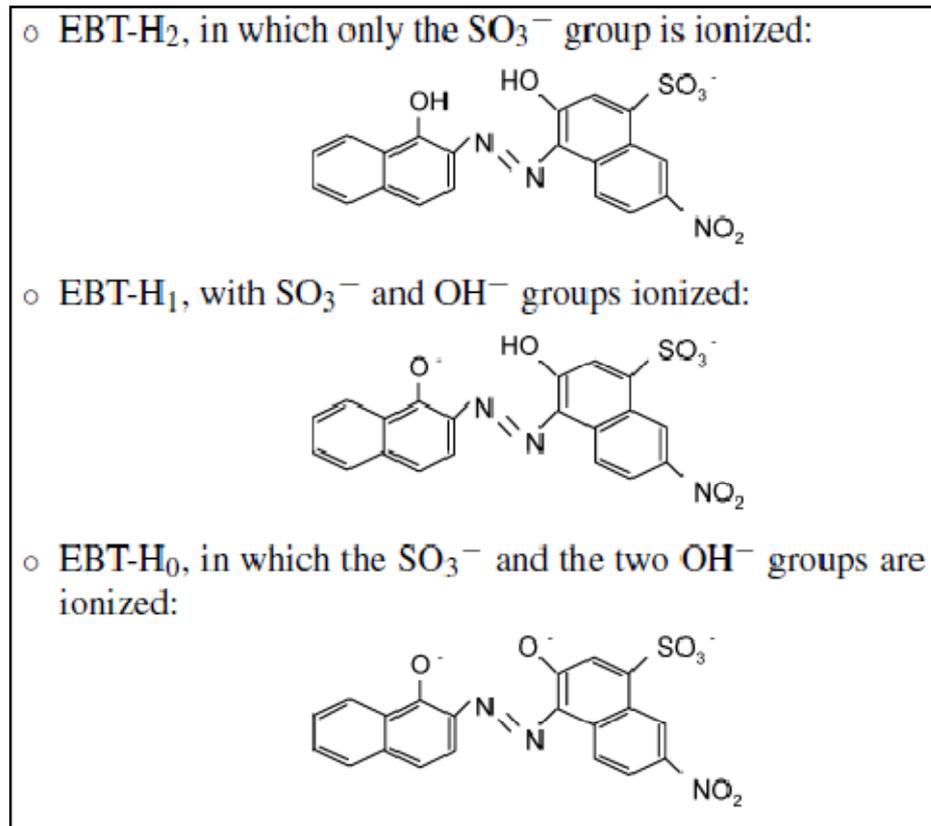


Figure 3.2 : Différentes formes de l'Eriochrome (EBT) (Cañizares *et al.* parte(2) [50]).

Selon les constantes d'ionisation de cette molécule ($pK_{a1} : 6,6$; $pK_{a2} : 11,6$), pour une concentration de 100mgde EBT dm^{-3} (qui est une concentration typique de polluant), la distribution de ses espèces est telle que représentée dans la Figure 3.2. Compte tenu de ces chiffres et les observations expérimentales rapportées dans la littérature, il a été montré que la suppression de l'EBT n'est possible qu'à pH des valeurs inférieures à 6 (avec le procédé d'EC). Seules les espèces EBT-H₂ peuvent être éliminées par le processus d'EC avec des électrodes en Al.

Le modèle a été appliqué avec succès à l'EC et lui a donné un résultat de la modélisation avec des coefficients globaux de régression (R^2) de 0,96 et 0,92 pour le traitement des solutions d'EBT.

3.2.3.3. Modélisations par la méthode de la surface de réponse

Le plan des expériences est un outil puissant pour la modélisation et l'analyse de l'influence de variables de procédé sur une variable spécifique. L'aspect le plus important de la conception de l'expérience réside dans la sélection des facteurs de commande. Les

paramètres de fonctionnement possibles peuvent être inclus pour identifier les variables non significatives au plus tôt occasion. La méthode de la surface de réponse (MSR) tente d'analyser l'influence d'une variable indépendante sur une variable dépendante spécifique (réponse). Les variables indépendantes désignées par x_1, x_2, \dots, x_k sont présumées être continu set peuvent être contrôlées avec une erreur négligeable. Les variables individuelles (x_1, x_2, \dots, x_k) et la réponse (y) peuvent être liées comme suit :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (3.29)$$

La MSR postule la relation fonctionnelle entre la réponse (y) et les variables indépendantes. Le premier et le second ordre de la MSR on peut donner comme :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (3.30)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.31)$$

La réponse y peut être mathématiquement liée à des variables telles que :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 \quad (3.32)$$

Balasubramanian *et al.* (en 2009) [51] ont mené des expériences pour éliminer l'arsenic par l'EC couvrant une large gamme de conditions de fonctionnement. Le pourcentage d'élimination de l'arsenic montre une influence significative de la charge appliquée, le pH et la solution. Ils ont modélisé l'EC à l'aide de modèles de l'isotherme d'adsorption et observé que l'isotherme de Langmuir est un modèle qui correspond de manière satisfaisante avec les observations expérimentales (pour l'aluminium, $R^2=0,992$, pour l'acier doux, $R^2 = 0,998$). Les données expérimentales sont été analysées en utilisant la MSR. La conception expérimentale de Box-Behnken à trois niveaux et quatre factoriels a été appliquée. Les équations de régression ont été développées pour l'élimination de l'arsenic et résolues à l'aide du logiciel statistique MINITAB14. La relation mathématique du pourcentage de l'élimination de l'arsenic en fonction des paramètres du processus d'EC comme : (a) densité courant appliqué, (b) la concentration de la solution, (c) le temps d'électrolyse, (d) et le pH sous la forme de facteurs codés, pour les anodes de l'aluminium et de l'acier doux, peut être donnée : Pour l'anode en aluminium :

$$\begin{aligned} \%As - r = & 51.6667 + 8.33a - 6.5b + 17.9167c + 3.4167d + 3.667a^2 - \\ & 5.5833b^2 - 4.9583c^2 - 6.4583d^2 - 1.75ab - 5.75ac - 0.5ad - \\ & 7.25bc - 5bd + 4.75cd \end{aligned} \quad (3.33)$$

Pour l'acier doux :

$$\begin{aligned} \%As - r = & 51.6667 + 8.33a - 6.5b + 17.9167c + 3.4167d + 3.667a^2 - \\ & 5.5833b^2 - 4.9583c^2 - 6.4583d^2 - 1.75ab - 5.75ac - 0.5ad - \\ & 7.25bc - 5bd + 4.75cd \end{aligned} \quad (3.34)$$

Vepsalainen *et al.* (en 2009) [52] ont étudié les effets de la température et du pH initial de l'échantillon sur l'élimination de la matière organique naturelle (contrôlée en tant que carbone organique dissous et UV₂₅₄) de l'eau de surface par le procédé d'EC en utilisant la MSR. L'enlèvement de l'absorbance et la variation du pH au cours du traitement électrochimique ont été bien corrélées avec les valeurs prédites du modèle de la MSR.

Tir *et al.* (en 2008) [53] ont étudié le procédé d'EC avec une anode d'aluminium pour séparer l'huile de l'émulsion huileuse en eaux usées. Une étude expérimentale préliminaire a été réalisée pour évaluer les paramètres de fonctionnement les plus importants. Ceux-ci sont ensuite utilisés pour la détermination de l'efficacité d'élimination de l'huile. Un modèle expérimental utilisant la MSR a ensuite été appliqué et la séparation d'huile a été estimée par mesure de la turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO). Le modèle quadratique développé a bien montré la présence d'une forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites. L'analyse de la variance a montré un fort coefficient de détermination ($R^2 = 0,998$). Ceci assure un satisfaisant ajustement du modèle de régression du second ordre avec les données expérimentales. Sous les valeurs optimales des paramètres du procédé (densité de courant = 25 mA.cm⁻², pH initial = 7, temps d'électrolyse = 22 min), plus de 99% de la turbidité a été enlevé et 89,63% de la DCO a été rabattu.

3.3. Conclusions

Le développement de la modélisation mathématique du procédé d'EC pour le traitement des différents types d'eaux a connu une évolution importante par l'utilisation de la cinétique et des modèles d'adsorption, ainsi que des modèles basés sur plusieurs hypothèses concernant la description de la cellule, la spéciation du métal sacrifié et des polluants ainsi que les principaux mécanismes réactionnels.

Les méthodes mathématiques, comme le plan des expériences, ont été largement utilisées pour la modélisation du procédé d'EC et aussi des logiciels informatiques comme MINITAB14, DOE++, NEMRODW, etc. pour l'optimisation et la simulation du procédé. Cette utilisation des méthodes et des logiciels a bel et bien contribué à une bien meilleure compréhension de l'influence des différents paramètres sur le procédé d'EC.

CHAPITRE 4

DÉFLUORURATION DES EAUX PAR ÉLECTROCOAGULATION EN MODE CONTINU EN UTILISANT DES ÉLECTRODES EN ALUMINIUM

4.1. Introduction

Dans ce Chapitre, nous avons effectué des essais de l'électrocoagulation (EC) pour la défluoruration des eaux en mode continu par l'utilisation des électrodes en aluminium. Ensuite, nous avons étudié les différents paramètres qui influencent la performance du traitement par l'EC pour comprendre le mécanisme de ce procédé électrochimique.

4.2. Matériels et méthodes

4.2.1. Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé, au cours de cette étude, est un électro-coagulateur bipolaire en mode continu. Il est constitué d'une cellule en verre en forme parallélépipède. L'effluent synthétique est pompé dans la cellule électrochimique contenant trois plaques d'aluminium utilisées comme électrodes (deux de dimensions 20×10 cm, et un de 17×10 cm) et déposées verticalement dans le réacteur (dimension $7 \times 10 \times 17$ cm). Les écarts entre les deux électrodes voisines ont été maintenus constants à 1 cm pour toutes les expériences. Les électrodes sont reliées à un générateur d'alimentation électrique fournissant un courant continu. Cependant, l'intensité du courant électrique a été maintenue constante pour chaque test. La cellule électrochimique a un volume d'environ 1,250 L.

Un agitateur a été mis en place dans lequel a lieu l'homogénéisation des effluents, pour éviter la formation des mousses qui peuvent perturber les réactions et l'écoulement de l'effluent et entraver la bonne marche de l'EC (Figure 4.1).

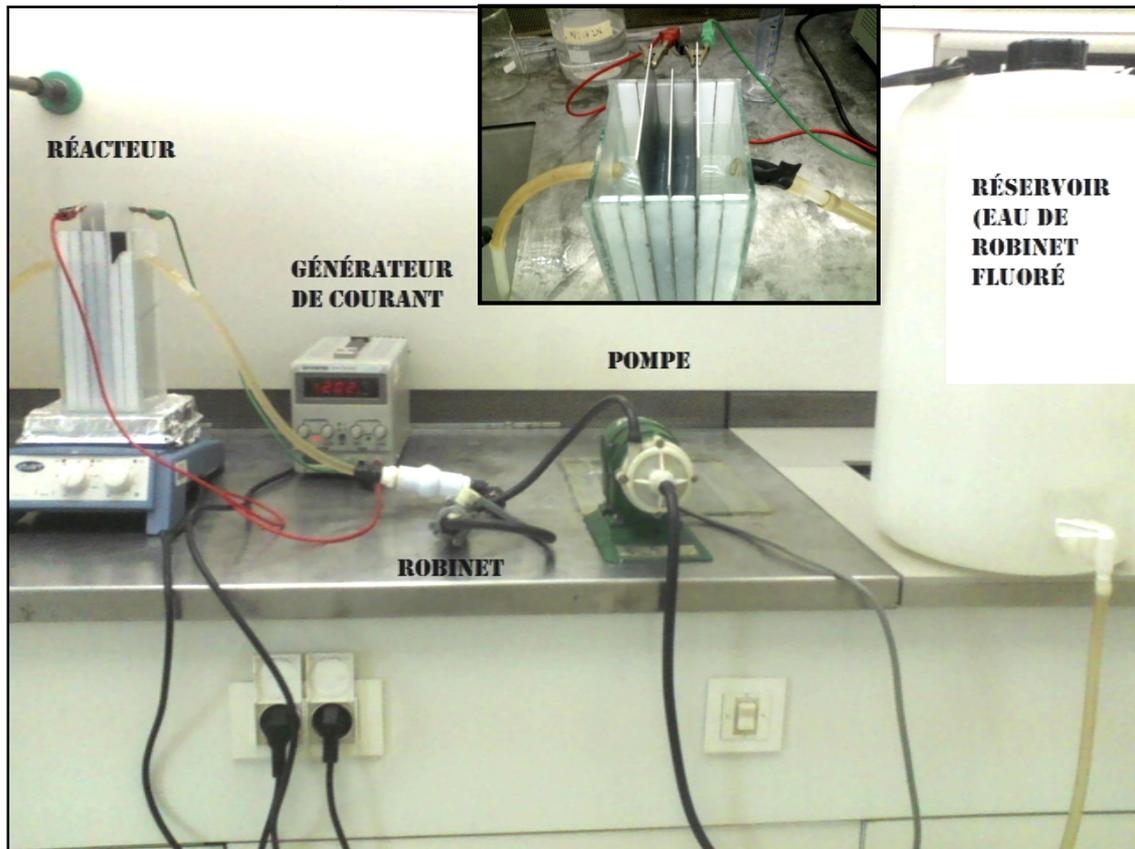


Figure 4.1 : Photo de l'installation du dispositif expérimental.

4.2.2. Protocole expérimental

Nous avons choisi trois valeurs d'intensité de courant 0,6, 1,2 et 1,8 A correspondant à des densités de courant appliquées ($i = I/S$) 40, 80, 120 A.m⁻² (la dimension de la surface active est 15 × 10 cm) pour cette étude expérimentale.

a) *Électrodes*

Dans cette étude, nous avons utilisé des électrodes en aluminium. Ces électrodes sont immergées dans la solution. L'un des facteurs qui influe sur l'efficacité du procédé est l'état des électrodes, donc avant chaque essai, il faut les nettoyer afin d'éviter toutes sortes d'impuretés :

Rinçage avec de l'eau distillée ; rinçage avec la solution de NaOH (à 10%) ; et rinçage avec de l'eau distillée.

b) Solution et eau utilisée

Une solution synthétique de fluorure de sodium a été préparée (dissolution de NaF à 99% de pureté dans l'eau de robinet + NaCl), à une conductivité de $2,1 \text{ mS.cm}^{-1}$, et à un pH initial variant entre 8,1 et 8,3.

c) Prélèvement

Durant l'expérience, on prélève des échantillons à des temps définis. Au niveau de chaque intervalle, on prend 100 mL, dans un bécher, et après 20 min de décantation, on prend avec une seringue 10 mL de la solution, pour l'analyse (Figure 4.2).



Figure 4.2 : Solution traitée par EC après 20 min de décantation.

4.2.3. Méthodes d'analyse

a) Mesure potentiométriques des fluorures

La mesure de la concentration des ions fluorure en solution est effectuée par la méthode ionométrique standard décrite par *Ming et al.* [54] et reprise par différents auteurs dont *Emamjomeh et Sivakumar* [55] et *Hu et al.* [56]. Cette méthode analytique repose sur l'usage d'une électrode sélective des ions fluorure (Jenway Fluoride Combination Ion Selective Electrode). Une courbe d'étalonnage a été établie afin de pouvoir estimer la concentration des ions fluorure en solution.

Pour éviter que les ions fluorure ne soient complexés avec d'autres ions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , etc.), une solution tampon (TISAB) a été rajoutée aux échantillons avant la détermination de la concentration des ions fluorures. La préparation de la solution tampon TISAB II est faite selon la méthode suivante :

- 58 g de NaCl.
- 55 mL d'acide acétique glacial.

- 4 g de l'acide 1,2 -cyclohexylène diamine tétra acétique (CDTA).
- 125 mL d'une solution NaOH 6N.

L'ensemble de ces éléments est dissous dans un litre d'eau distillée afin d'avoir un pH variant entre 5,3 et 5,5.

b) Mesure du pH et de la conductivité

Le pH des solutions a été mesuré en utilisant un pH-mètre de type Hanna Instruments. Le pH initial a été ajusté entre 4 et 10 avec des solutions de H₂SO₄ 0,1 N et NaOH 0,1N. Pour la mesure de la conductivité, nous avons utilisé un conductimètre de type Hanna (modèle EC2015).

4.3. Résultats et discussions

4.3.1. Effet de temps et débit de l'alimentation

Les effets du temps et débit de l'alimentation sont étudiés par variation du débit (100, 150, 200 ml/min). Nous prélevons les échantillons à chaque 10 min. Tous les paramètres sont maintenus constants pour $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 80 \text{ A.m}^{-2}$, pH = 8, $cd = 2,1 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Les résultats de ces expériences sont montrés dans la Figure 4.3.

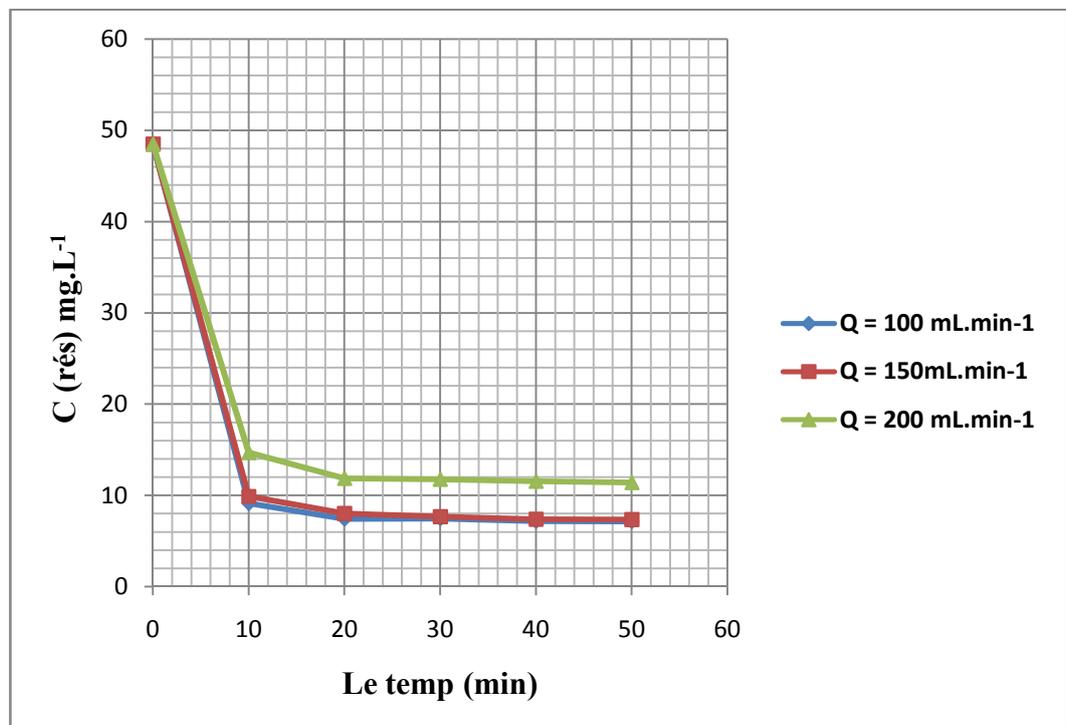


Figure 4.3 : Effet du temps et du débit de l'alimentation sur la performance de l'EC.

En examinant la Figure 4.3, nous remarquons que pour :

Le passage du temps de 0 à 10 min : la concentration résiduelle du fluorure diminue rapidement de 48,5 mg.L⁻¹ (Concentration initiale) à 9,15 et 9,91 mg.L⁻¹ avec 100 et 150 ml/min, respectivement, de débit, et 14,69 mg.L⁻¹ avec 200 mL.min⁻¹ de débit.

Le passage du temps de 10 à 20 min : la concentration résiduelle du fluorure diminue rapidement de 9,15 et 9,91 mg.L⁻¹ à 7,43 et 8,04 mg.L⁻¹, respectivement, avec 100 et 150 mL.min⁻¹, respectivement, de débit, et de 14,69 mg.L⁻¹ à 11,88 mg.L⁻¹ avec 200 ml/min de débit.

Le passage du temps de 20 à 50 min : après 20 min, on remarque bien qu'aucune élimination du fluorure n'est produite.

De ces remarques, on peut dire que le plus faible débit peut donner une grande efficacité de défluoruration. Cette grande efficacité peut être expliquée par le fait que le faible débit donne plus de temps de résidence. Celui-ci est un facteur déterminant de la charge à donner dans la cellule électrochimique à partir la dissolution d'Aluminium.

Après 20 min de lancement de l'expérience, on remarque que l'effet du temps s'atténue pour presque n'exister plus. Ceci rapporte que, dans le mode continu, et après le temps de résidence nécessaire, et avec les autres facteurs constants, On peut dire que le traitement est stable.

4.3.2. Effet de la densité de courant

L'effet de la densité de courant est étudié par la variation de la densité (40, 80, 120 A.m⁻²). Tous les autres paramètres sont maintenus constants : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 100 \text{ mL.min}^{-1}$, $\text{pH} = 8,3$ $cd = 2,1 \text{ mS.cm}^{-1}$. Les échantillons sont prélevés à temps quand le traitement est stable. Les résultats de ces expériences sont montrés dans la Figure 4.4.

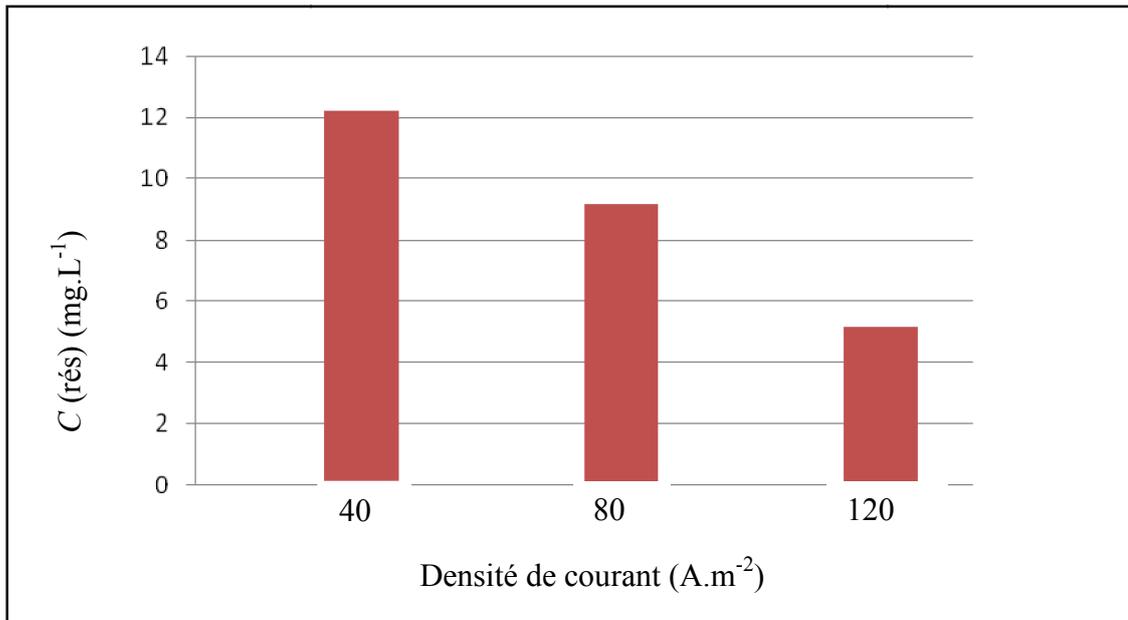


Figure 4.4 : Effet de densité de courant sur la performance de l'EC.

De la Figure 4.4, on remarque bien que l'on a augmenté la densité de courant, la concentration résiduelle des fluorures diminue, et l'efficacité du traitement augmente. On peut dire qu'une grande densité de courant donne un grand flux de coagulant, à partir de la dissolution des électrodes.

4.3.3 Effet du pH de solution

Le pH est un facteur plus que significatif dans le processus électrochimique. L'effet du pH est étudié par la variation du pH (4, 6, 8, 10). Tous les autres paramètres sont maintenus constants : $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 150 \text{ mL.min}^{-1}$, $i = 80 \text{ A.m}^{-2}$, $cd = 2,1 \text{ mS.cm}^{-1}$, et une concentration initiale du fluorure maintenue à 50 mg.L^{-1} . Nous prélevons des échantillons à temps quand le traitement est stable. Les résultats de ces expériences sont montrés dans la Figure 4.5.

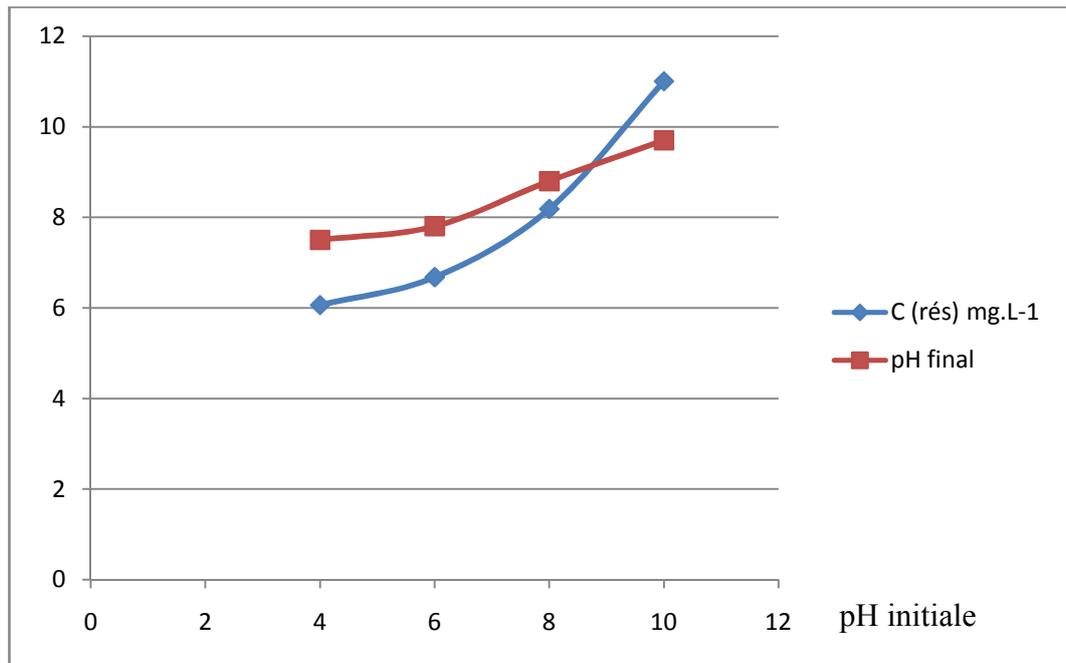


Figure 4.5 : Effet du pH sur la défluoruration par EC.

De la Figure 4.5, on remarque bien que quand on augmente le pH initial de 4 à 6 le pH final augmente de 7,6 à 7,8 et la concentration résiduelle augmente de 6 à 6,7, et quand on augmente le pH de 8 à 10, le pH final augmente de 8,8 à 9,7, et la concentration résiduelle augmente de 8,2 à 11.

Le mécanisme de défluoruration a été caractérisé, comme étant une adsorption physique des fluorures sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ [19], quand le pH initial est 4, le pH finale est 7,6. Dans la gamme de pH entre 6 et 8 les espèces $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont les plus dominantes, donc il y a une bonne élimination des fluorures, et quand le pH supérieur à 9 les espèces solubles $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont les plus dominantes, le pH optimal, est aux alentours de pH 4.

4.4. Conclusion

Les expériences réalisées dans ce chapitre montrent que le procédé d'EC est efficace pour la défluoruration des eaux. Les paramètres opérationnels dans ce procédé jouent un rôle plus important sur l'efficacité de traitement, la densité de courant et le pH restent parmi les facteurs les plus significatifs.

CHAPITRE 5
MODÉLISATION ET OPTIMISATION DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS
DE DÉFLUORURATION DES EAUX PAR l'EC :
UTILISATION DE LA MODÉLISATION DE LA SURFACE DE RÉPONSE

5.1. Introduction

Ce chapitre est compris dans une étude de la défluoruration des eaux par le procédé d'électrocoagulation (EC). Dans ce qui suit, nous allons examiner l'utilisation de la plans pour surface de réponse pour la modélisation et l'analyse de l'influence des variables de ce procédé électrochimique sur une variable spécifique, à savoir le pourcentage de la réduction des fluorure (réponse), et l'optimisation de pourcentage de défluoruration qui s'avèrent plus qu'importantes.

5.2. Plan des expériences

Les plans des expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [57]. En effet, les plans des expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y , et des variables, X_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(X_i) \tag{5.1}$$

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [58]. Récemment, cette méthode a été utilisée pour déterminer les paramètres optimaux dans différents processus [59]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

5.3. Plans pour une surface de réponse

Les plans du second degré, ou plans pour une surface de réponse [60], permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour trois facteurs, on a :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (5.2)$$

Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum. A la fin des essais, on a un système d'équations dont les coefficients sont obtenus par des relations.

5.4. Plan de Box-Behnken

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure 5.1). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du Tableau (5.1) indique ces douze essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique, on réalise souvent 3 ou 4 points au centre.

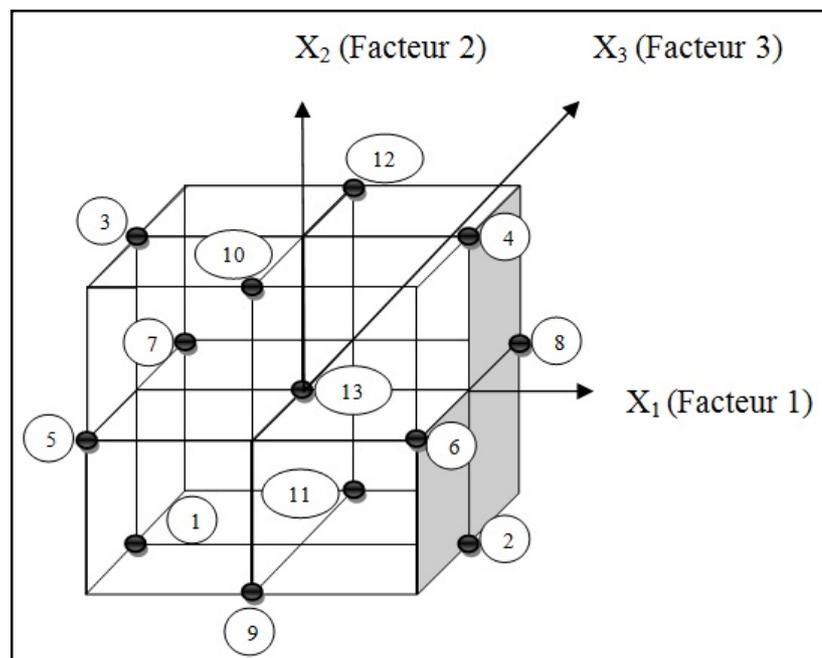


Figure 5.1 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs [61].

Les plans de Box-Behnken [61] répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hyper sphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs.

Tableau 5.1 : Matrice du plan de Box-Behnken pour trois facteurs [61].

| Expériences | Facteur 1 | Facteur 2 | Facteur 3 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | X_1 | X_2 | X_3 |
| 1 | -1 | -1 | 0 |
| 2 | +1 | -1 | 0 |
| 3 | -1 | +1 | 0 |
| 4 | +1 | +1 | 0 |
| 5 | -1 | 0 | -1 |
| 6 | +1 | 0 | -1 |
| 7 | -1 | 0 | +1 |
| 8 | +1 | 0 | +1 |
| 9 | 0 | -1 | -1 |
| 10 | 0 | +1 | -1 |
| 11 | 0 | -1 | +1 |
| 12 | 0 | +1 | +1 |
| 13 | 0 | 0 | 0 |

5.4.1. Détermination des coefficients du modèle de plans pour la surface de réponse (le plan du second degré de Box-Behnken)

Par l'utilisation de la matrice du plan de Box-Behnken pour trois facteurs :

$$\begin{pmatrix}
 -1 & -1 & 0 \\
 +1 & -1 & 0 \\
 -1 & +1 & 0 \\
 +1 & +1 & 0 \\
 -1 & 0 & -1 \\
 +1 & 0 & -1 \\
 -1 & 0 & +1 \\
 +1 & 0 & +1 \\
 0 & -1 & -1 \\
 0 & +1 & -1 \\
 0 & -1 & +1 \\
 0 & +1 & +1 \\
 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 Y_1 \\
 Y_2 \\
 Y_3 \\
 Y_4 \\
 Y_5 \\
 Y_6 \\
 Y_7 \\
 Y_8 \\
 Y_9 \\
 Y_{10} \\
 Y_{11} \\
 Y_{12} \\
 Y_{13}
 \end{pmatrix}
 \quad (M.1)$$

On aurait un système d'équations donnant les valeurs de la réponse (Y_1, Y_2, \dots, Y_{13}) en fonction des coefficients du modèle ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$).

$$Y_1 = \beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{12} \quad (5.3)$$

$$Y_2 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{12} \quad (5.4)$$

$$Y_3 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{12} \quad (5.5)$$

$$Y_4 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{12} \quad (5.6)$$

$$Y_5 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_{11} + \beta_{33} + \beta_{13} \quad (5.7)$$

$$Y_6 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_{11} + \beta_{33} + \beta_{13} \quad (5.8)$$

$$Y_7 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_{11} + \beta_{33} + \beta_{13} \quad (5.9)$$

$$Y_8 = \beta_0 + \beta_1 + \beta_3 + \beta_{11} + \beta_{33} + \beta_{13} \quad (5.10)$$

$$Y_9 = \beta_0 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{23} \quad (5.11)$$

$$Y_{10} = \beta_0 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{23} \quad (5.12)$$

$$Y_{11} = \beta_0 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{23} \quad (5.13)$$

$$Y_{12} = \beta_0 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{23} \quad (5.14)$$

$$Y_{13} = \beta_0 \quad (5.15)$$

Du système des Equations (5.3) jusqu'à (5.15), les valeurs des coefficients sont données par les relations (5.16) jusqu'à (5.25) :

$$\beta_0 = Y_{13}. \quad (5.16)$$

$$\beta_1 = (-Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8 - Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4)/8. \quad (5.17)$$

$$\beta_2 = (-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_9 + Y_{10} - Y_{11} + Y_{12})/8. \quad (5.18)$$

$$\beta_3 = (-Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8 - Y_9 - Y_{10} + Y_{11} + Y_{12})/8. \quad (5.19)$$

$$\beta_{11} = (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 - 8\beta_0 - 4\beta_{22} - 4\beta_{33})/8. \quad (5.20)$$

$$\beta_{22} = (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 - Y_7 - Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} - 4\beta_0)/8. \quad (5.21)$$

$$\beta_{33} = (-Y_1 - Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} + Y_{11} + Y_{12} - 4\beta_0)/8. \quad (5.22)$$

$$\beta_{12} = (Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)/4. \quad (5.23)$$

$$\beta_{23} = (Y_9 - Y_{10} - Y_{11} + Y_{12})/4. \quad (5.24)$$

$$\beta_{13} = (Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8)/4. \quad (5.25)$$

Par l'utilisation des langages (comme le Fortran, le c ++, ou le Pascal) ou d'un simple tableau avec L'Excel, on peut déterminer les valeurs des coefficients du modèle de la surface des réponses.

5.5. Utilisation du plan de Box-Behnken pour modéliser l'EC pour l'élimination du fluorure dans une solution aqueuse en mode continu avec des électrodes en Al

On a étudié l'élimination du fluorure dans une solution aqueuse par l'EC en mode continu en utilisant des électrodes en aluminium.

Un modèle expérimental a été utilisé pour étudier les effets des différentes conditions opératoires de fonctionnement sur l'élimination de fluorure par l'EC avec des électrodes en Al. La modélisation de Box-Behnken a été ensuite utilisée pour optimiser l'EC et pour évaluer les effets et les interactions des variables

D'autre part, la conception de Box-Behnken est utilisée afin d'optimiser le nombre d'expériences à effectuer pour déterminer les interactions possibles entre les paramètres étudiés et leurs effets sur l'élimination du fluorure. Cette méthode a été appliquée pour l'optimisation de plusieurs processus physiques et chimiques [62].

5.5.1. Choix des réponses et facteurs

Pour atteindre les objectifs de cette étude, la réponse adoptée est le pourcentage d'élimination des fluorures. Les paramètres susceptibles d'influer sur le pourcentage d'élimination des fluorures sont:

- Facteur 1: le débit d'écoulement Q ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- Facteur 2: la densité de courant i (A),
- Facteur 3: la concentration initiale C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),
- Facteur 4: le pH de la solution,
- Facteur 5: la distance entre les électrodes d (cm),
- Facteur 6: la conductivité initiale de la solution cd ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- Facteur 7: le temps de résidence (min),
- Facteur 8: la nature des électrodes,
- Facteur 9: la température ambiante T ($^{\circ}\text{C}$).

5.5.2. Domaine d'étude

L'objectif principal de l'étude est conséquemment d'obtenir une grande élimination des fluorures. On choisit donc d'abord les facteurs conduisant à une faible concentration des fluorures. Le choix des facteurs inactifs a été fait selon les résultats de la littérature et nos expériences (chapitre 4), soit:

- Facteur 5: la distance entre les électrodes d : 1 cm,
- Facteur 6: la conductivité initiale de la solution : $2,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,
- Facteur 7: le temps de résidence : 20 min,
- Facteur 8: la nature des électrodes (Aluminium),
- Facteur 9: la température ambiante : $23\text{-}27 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Quant au facteur 4 (pH de la solution) on travaille avec le pH de l'eau de robinet (entre 8,1 et 8,3)

La conception de Box-Behnken est utilisée pour étudier et valider les paramètres du procédé de traitement affectant l'enlèvement du fluorure par EC :

- Débit de la solution (X_1),
- Densité du courant électrique (X_2) et la,
- Concentration initiale (X_3) sont des paramètres variables d'entrée.

L'intervalle des valeurs autorisées de ces facteurs sont rassemblées dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.

| Variables Niveaux dans la conception de Box-Behnken | | | |
|---|-------------|------------|------------|
| Niveau codé | Faible (-1) | 0 (milieu) | Elevé (+1) |
| Débit (mL.min ⁻¹) | 100 | 150 | 200 |
| Densité de courant (A.m ⁻²) | 40 | 80 | 120 |
| Concentration initiale (mg.L ⁻¹) | 30 | 50 | 70 |

Les niveaux de facteur ont été codés comme -1 (faible), 0 (point central ou milieu) et +1 (élevé). Le taux d'élimination du fluorure, Y (%), est conçu en tant que réponse du système étudié et il a été calculé par l'Equation (5.26) :

$$Y(\%) = \left[\frac{[F^-]_i - [F^-]_f}{[F^-]_i} \right] \times 100 \quad (5.26)$$

Où $[F^-]_i$ et $[F^-]_f$ sont la concentration du fluorure à l'état initial et l'état final, respectivement.

Pour cette réaction électrochimique de défluoruration, dont le taux de réduction est Y , on utilise le modèle polynomial du second degré (voir l'Eq. (5.2)) pour quantifier l'influence des variables où X_1 , X_2 et X_3 sont les variables indépendantes représentant le débit de solution, la densité de courant et la concentration initiale, respectivement; β_0 est une constante ; β_1 , β_2 et β_3 sont les coefficients traduisant le poids linéaire de X_1 , X_2 et X_3 , respectivement ; β_{12} , β_{13} et β_{23} sont les coefficients traduisant les interactions entre les variables ; β_{11} , β_{22} et β_{33} des coefficients traduisant l'influence quadratique de X_1 , X_2 et X_3 . Les linéaires des polynômes du second ordre ont été ajustés aux données expérimentales pour obtenir les équations de régression.

5.5.3. Résultats et discussion5.5.3.1. Analyse statistique

Les effets combinés du débit de la solution à traiter, la densité de courant, et la concentration initiale à plusieurs niveaux pour l'enlèvement du fluorure ont été surveillés.

Tableau 5.3 Conception de Box-Behnken constituée d'expériences pour l'étude des trois facteurs qui s'expriment dans les niveaux codés et réels avec les valeurs expérimentales et prédites pour l'élimination du fluorure, $Y(\%)$.

| N. exp | Niveau codé de variables | | | Niveau réel des variables | | | Pourcentage d'élimination | |
|--------|--------------------------|-------|-------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | Q (mL.min ⁻¹) | i (A.m ⁻²) | C_0 (mg.L ⁻¹) | Y(%) Exp. | Y(%) Prédicatif |
| 1 | -1 | -1 | 0 | 100 | 40 | 50 | 75,52 | 75,75 |
| 2 | +1 | -1 | 0 | 200 | 40 | 50 | 67,34 | 67,03 |
| 3 | -1 | +1 | 0 | 100 | 120 | 50 | 89,68 | 89,99 |
| 4 | +1 | +1 | 0 | 200 | 120 | 50 | 81,48 | 81,24 |
| 5 | -1 | 0 | -1 | 100 | 80 | 30 | 89,69 | 89,11 |
| 6 | +1 | 0 | -1 | 200 | 80 | 30 | 80,82 | 80,78 |
| 7 | -1 | 0 | +1 | 100 | 80 | 70 | 86,11 | 86,14 |
| 8 | +1 | 0 | +1 | 200 | 80 | 70 | 76,42 | 76,99 |
| 9 | 0 | -1 | -1 | 150 | 40 | 30 | 81,35 | 81,69 |
| 10 | 0 | +1 | -1 | 150 | 120 | 30 | 93,73 | 93,99 |
| 11 | 0 | -1 | +1 | 150 | 40 | 70 | 76,65 | 76,38 |
| 12 | 0 | +1 | +1 | 150 | 120 | 70 | 92,88 | 92,53 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 150 | 80 | 50 | 84,73 | 83,64 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 150 | 80 | 50 | 82,35 | 83,64 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 150 | 80 | 50 | 83,84 | 83,64 |

Le Tableau (5.3) présente les données obtenues à partir des expériences de l'effet des trois variables relatives au traitement du fluorure. Les résultats expérimentaux ont été analysés par la modélisation de surface de réponse pour obtenir un modèle empirique pour

la meilleure réponse. Les résultats prédits par le modèle sont présentés dans le Tableau (5.3).

Tableau 5.4 : Estimation et statistique des coefficients.

| Ecart-type de la réponse | | 0,920 | | | |
|-----------------------------|-------------|----------------|------------|---------|-----------|
| R^2 | | 0,994 | | | |
| $R^2 Adj$ | | 0,983 | | | |
| $R_{préd.}$ | | 0,961 | | | |
| PRESS | | 28,014 | | | |
| Nombre de degrés de liberté | | 5 | | | |
| | | | | | |
| Nom | Coefficient | $F.$ inflation | Ecart-type | $t.exp$ | Signif. % |
| β_0 | 83,640 | | 0,531 | 157,38 | <0,01*** |
| β_1 | -4,367 | 1,00 | 0,325 | -13,42 | <0,01*** |
| β_2 | 7,114 | 1,00 | 0,325 | 21,86 | <0,01*** |
| β_3 | -1,691 | 1,00 | 0,325 | -5,20 | 0,348** |
| β_{11} | -4,014 | 1,01 | 0,479 | -8,38 | 0,0397*** |
| β_{22} | -1,121 | 1,01 | 0,479 | -2,34 | 6,6 |
| β_{33} | 3,634 | 1,01 | 0,479 | 7,59 | 0,0632*** |
| β_{12} | -0,005 | 1,00 | 0,460 | -0,01 | 99,2 |
| β_{13} | -0,205 | 1,00 | 0,460 | -0,45 | 67,5 |
| β_{23} | 0,962 | 1,00 | 0,460 | 2,09 | 9,1 |

La réponse estimée semble avoir une relation fonctionnelle uniquement dans une région locale ou à proximité des points centraux du modèle. Le modèle quadratique a été utilisé pour expliquer la relation mathématique entre les variables indépendantes et les réponses dépendantes. Les valeurs des coefficients de l'Equation (5.2) ont été calculées et testées pour leur importance en utilisant le logiciel NEMRODW et sont répertoriés dans le Tableau (5.4). Les valeurs de signif. % sont utilisées comme un outil pour vérifier la signification de chaque coefficient qui, à son tour, peut indiquer le modèle des interactions entre les variables. On peut voir sur le Tableau (5.4) la marque étoile sur les valeurs de

signif.% indiquant l'intensité de la signification des coefficients : Pour *** très significative, ** significative, * peu significative, et aucune étoile non significative.

L'expression mathématique de la relation de l'élimination du fluorure avec les trois variables (X_1 , X_2 et X_3) est indiquée ci-dessous en termes de facteurs codés. L'équation (5.27) permet de prédire le taux d'élimination du fluorure :

$$Y \% = 83,64 - 4,367X_1 + 7,114X_2 - 1,691X_3 - 4,014X_1^2 - 1,121X_2^2 + 3,634X_3^2 - 0,005X_1X_2 - 0,205X_1X_3 + 0,962X_2X_3 \quad (5.27)$$

Si on néglige l'effet non significatif de l'Equation (5.27), le taux d'élimination $Y(\%)$ sera donné comme :

$$Y_2 \% = 83,64 - 4,367X_1 + 7,114X_2 - 1,691X_3 - 4,014X_1^2 + 3,634X_3^2 \quad (5.28)$$

La bonne corrélation entre les valeurs mesurées et celles prédites par le modèle confirme la qualité de ce modèle. En outre, le modèle donne une valeur de $R^2 = 0,994$. Cette valeur confirme que l'équation du modèle est très fiable. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs.

Tableau 5.5 : Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse.

| Source de variation | Somme des carrés | Degrés de liberté | Carré moyen | Rapport F | Signif. |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------|-------------|----------|
| Régression | 705,8855 | 9 | 78,4317 | 92,5694 | <0,01*** |
| Résidus | 4,2364 | 5 | 0,8473 | | |
| Validité | 1,3442 | 3 | 0,4481 | 0,3098 | 82,1 |
| Erreur | 2,8922 | 2 | 1,4461 | | |
| Total | 710,1219 | 14 | | | |

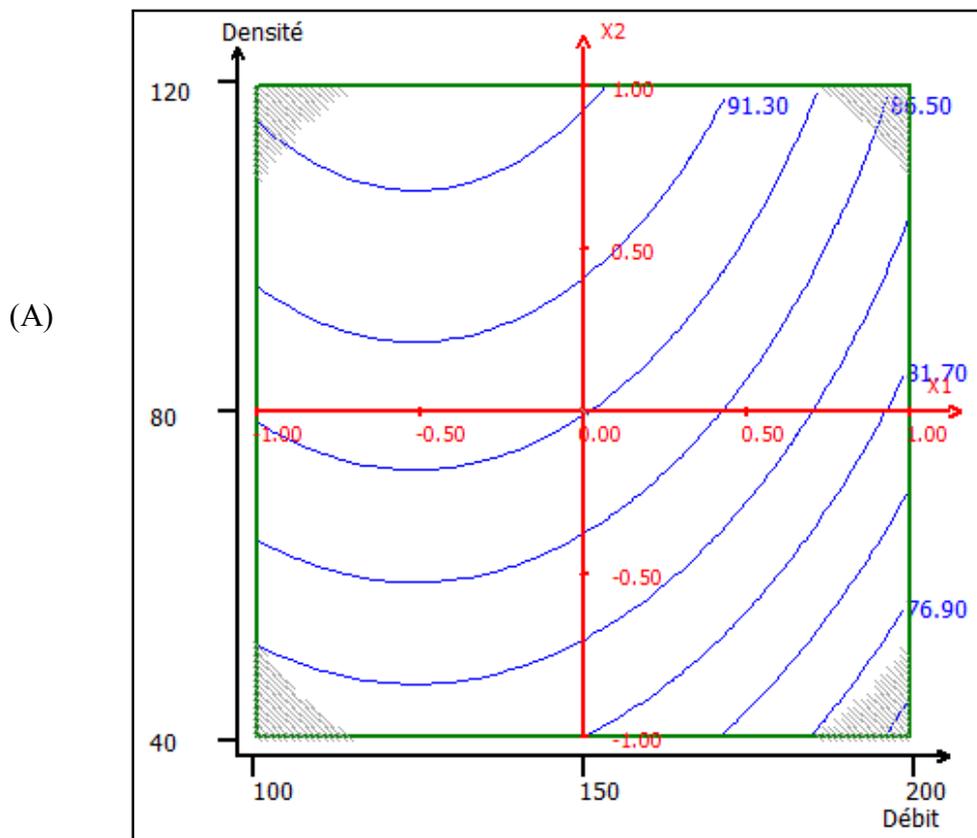
La signification statistique de la relation de la variation du carré moyen à cause de la régression et la moyenne carrée de l'erreur résiduelle ont été testées en utilisant l'analyse de variance (ANOVA). L'ANOVA est une technique statistique qui subdivise la variation totale d'un ensemble de données en composants associés à des sources spécifiques de la variation dans le but de tester des hypothèses sur les paramètres du

modèle [64]. Le Tableau 5.5 montre les résultats d'analyse de la variance pour la réponse du fluorure $Y(\%)$. Le rapport F représenté est utilisé pour déterminer la signification statistique du processus de l'extraction-élution. La valeur F est un rapport de deux estimations indépendantes de l'erreur expérimentale.

L'analyse de la variance de ces réponses a montré que le modèle est hautement important. Cette importance ressort de la valeur de F-statistique (le rapport du carré moyen dû à la régression de la moyenne quadratique à l'erreur réelle) (le rapport = 92,5694) et une très faible valeur de signif. (Signif. < 0,01). La faible valeur de Signif. indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif.

5.5.3.2. Effets des variables sur l'élimination du fluorure

En utilisant la conception expérimentale, les effets combinés des trois variables peuvent être prédits ce qui est difficile à observer dans les procédés classiques. Les effets des variables sur la suppression du fluorure sont montrés dans la Figure (5.2). La Figure 5.2 montre les trois dimensions et les deux des parcelles de la surface de réponse d'interaction entre varier le débit et la densité de courant influençant sur l'élimination du fluorure, où la concentration initiale est maintenue à une valeur constante (30 mg/l).



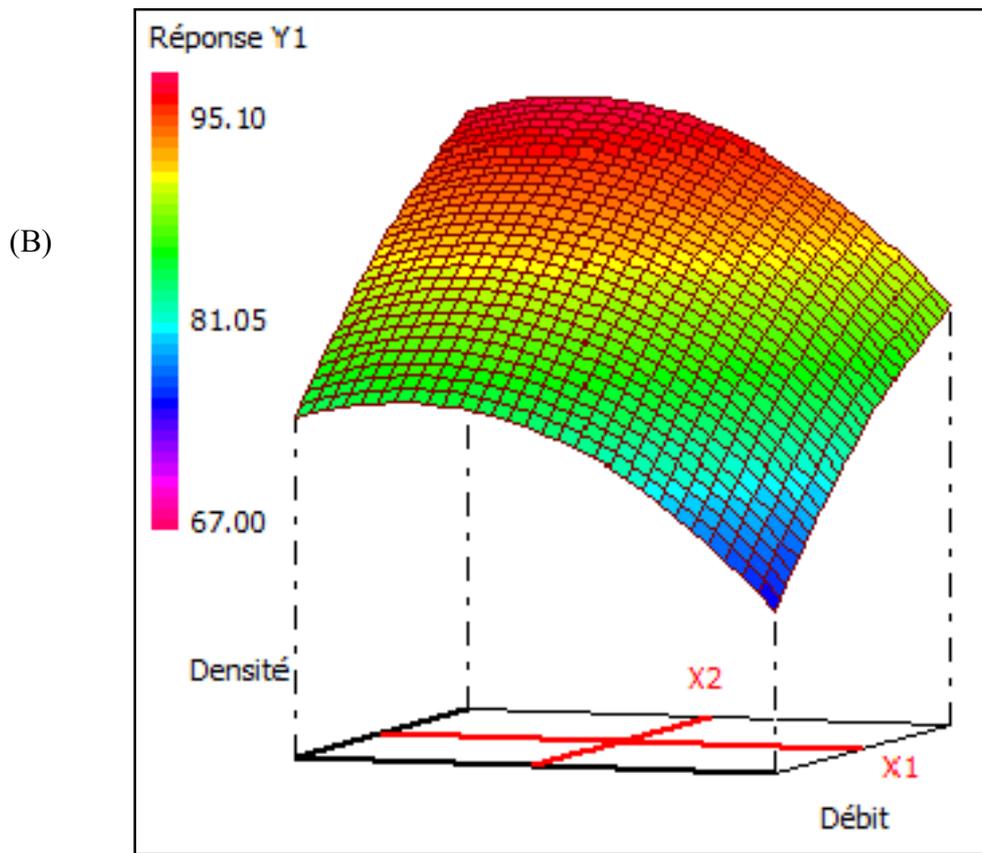


Figure 5.2 : Représentation graphique en 2 et 3 dimensions (courbe d'iso-réponse).

La surface de réponse de l'élimination du fluorure montre que l'augmentation de pourcentage d'élimination des fluorures avec la diminution du débit à n'importe quelle densité de courant, et augmente avec une augmentation de la densité de courant.

Selon la loi de Faraday, étant donné que la densité de courant augmente, le rendement de la production d'ions sur l'anode augmente. Par conséquent, il existe une augmentation de la production de floes dans la solution, et donc une amélioration de l'efficacité de l'élimination. En outre, le taux de génération des bulles de $H_{2(g)}$ diminue avec l'augmentation de la densité de courant. En outre, comme indiqué par ces chercheurs [64-65], les taux de production les plus élevés d'hydrogène sont autorisés par des courants plus élevés, ce qui favorise la flottaison de la matière floculée.

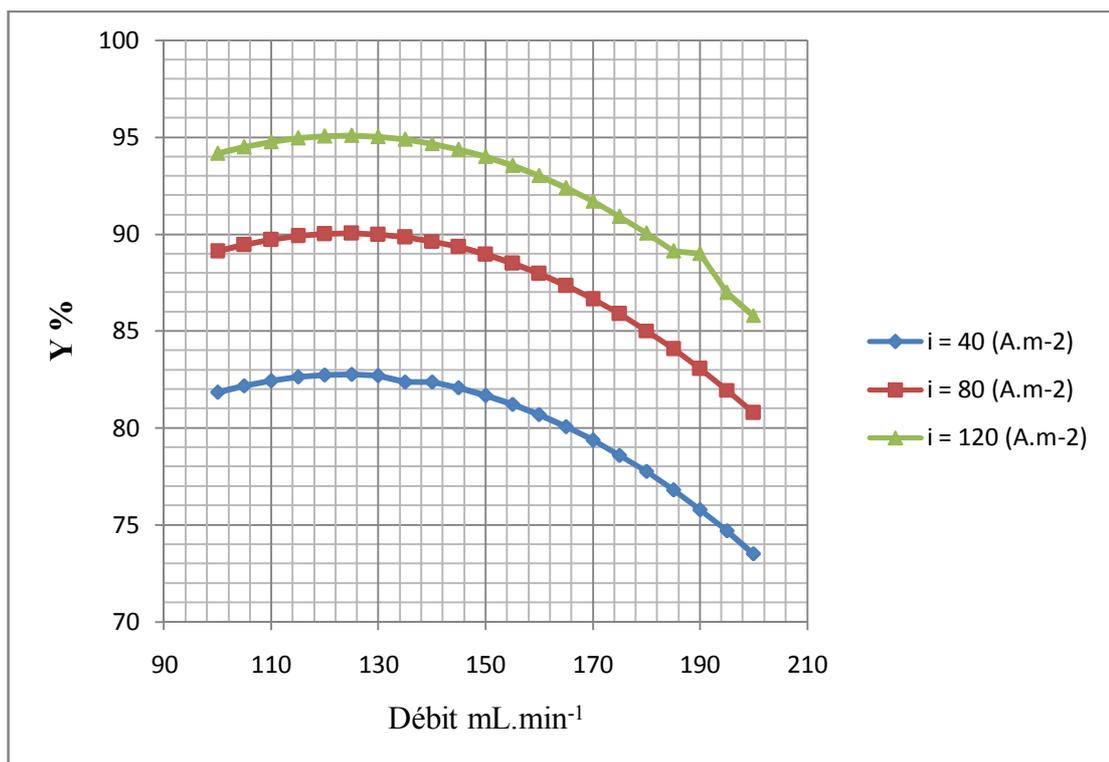


Figure 5.3 : Révolution de pourcentage prédictif en fonction de débit à différente densité de courant par l'utilisation des équations (5.27).

5.5.3.3. Recherche de l'optimum

L'optimisation des conditions d'exploitation a été obtenue en optimisant le modèle d'équation. Les valeurs optimales des variables du processus pour le maximum d'efficacité d'élimination du fluorure sont indiquées dans la Figure 5.4 par le logiciel NEMRODW. On a trouvé que la densité de courant optimale est de 120 A.m⁻² et le débit 125 mL.min⁻¹, et la concentration initial 30 mg.L⁻¹. Ces résultats sont presque d'accord avec les résultats expérimentaux, (Tableau 5.6)

Ceci confirme que la conception de Box-Behnken pourrait être efficacement utilisée pour optimiser les paramètres du procédé, dont les processus sont complexes, à l'aide du modèle de statistique d'expériences.

Le modèle de surface de réponse développé dans cette étude pour prédire efficacité d'élimination du fluorure dans l'eau peut se considérer comme adéquatement applicable. Une analyse de la variance a montré un fort coefficient de valeur de détermination ($R^2 =$

0.996) en assurant un réglage satisfaisant du modèle de régression du second ordre avec les données expérimentales.

| Fermer | | Coordonnées de l'optimum | | | | |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------|---------|--------|--------|
| Calcul | RTF | Variable | Valeur | Facteur | Valeur | |
| D : 84.92 | | X1 | -0.503721 | Débit | 125 | |
| Nombre de Calculs : 520 D : 84.92 | | X2 | 0.999851 | Densité | 120 | |
| X 1 : -0.503721 | | X3 | -0.999771 | C0 | 30 | |
| X 2 : 0.999851 | | | | | | |
| X 3 : -0.999771 | | | | | | |
| d(Y1) : 84.92 | | | | | | |
| Caractéristiques du maximum | | | | | | |
| Réponse | Nom de la réponse | Valeur | di % | Poids | di min | di max |
| Y1 | Réponse Y1 | 95.07 | 84.92 | 1 | 82.10 | 87.73 |
| | DESIRABILITE | | 84.92 | | 82.10 | 87.73 |

Figure 5.4 : Recherche de l'optimum par le logiciel de NOMRODW.

Tableau 5.6 Valeurs optimales des paramètres expérimentaux pour un maximum d'élimination du fluorure.

| Débit (mL.min ⁻¹) | Densité de courant (A.m ⁻²) | Concentration initiale (mg.L ⁻¹) | Pourcentage d'élimination Y (%) | |
|----------------------------------|--|---|---------------------------------|-----------|
| | | | Expérimental | Prédictif |
| 120 | 120 | 30 | 94,76 | 95,07 |

5.6. Conclusion

Dans la présente étude, les performances du traitement électrochimique dans l'élimination du fluorure ont été étudiées en se concentrant sur l'influence des paramètres de fonctionnement, en utilisant une modélisation de surface de réponse, en particulier le plan de Box-Behnken :

1. Les résultats obtenus ont révélé que la modélisation des plans des expériences est une technique bien appropriée pour optimiser les conditions du fonctionnement de l'EC.
2. Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination du fluorure ont été considérés comme adéquats. Une analyse de la variance a montré un fort coefficient de valeur de détermination ($R^2 = 0,99$) en assurant un réglage satisfaisant du modèle de la régression du second ordre avec les données expérimentales.
3. Un fait intéressant est que les surfaces de réponse à 3-dimensions des parcelles peuvent être un bon moyen pour visualiser les interactions des paramètres.
4. Les résultats de cette étude indiquent que l'EC est un procédé fort efficace pour l'élimination du fluorure ; en plus, il est modélisable et optimisable avec le plan des expériences.

CONCLUSION GENERALE

Cette Mémoire de Magister concernait l'étude d'électrocoagulation (EC) comme procédé d'élimination des ions des fluorures et l'utilisation de la surface de réponse (surface de Box-Behnken) pour la modélisation. Les principaux résultats mis en évidence peuvent être résumés comme suit:

1) A concentration initial de 50 mg/l et pH 8,3 et un débit de 100 mL.min⁻¹, et densité de courant 120 A.m⁻² la concentration final est 5,2 mg.L⁻¹, et quand varie le pH de 4 à 10, et concentration initial de 50 mg.L⁻¹, et un débit de 150 mL.min⁻¹, et densité de courant 120 A.m⁻² la concentration final à pH 4 est 6 mg.L⁻¹.

Les expériences montrent que le procédé d'EC est efficace pour la défluoruration des eaux. Les paramètres opérationnels dans ce procédé jouent un rôle plus important sur l'efficacité de traitement, la densité de courant et le pH restent parmi les facteurs les plus significatifs.

2) Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination du fluorure ont été considérés comme adéquats. Une analyse de la variance a montré un fort coefficient de valeur de détermination ($R^2 = 0,99$) en assurant un réglage satisfaisant du modèle de la régression du second ordre avec les données expérimentales.

3) Un fait intéressant est que les surfaces de réponse à 3-dimensions des parcelles peuvent être un bon moyen pour visualiser les interactions des paramètres.

4) Les valeurs optimales des variables du processus pour le maximum d'efficacité d'élimination du fluorure sont indiquées par le logiciel NEMRODW. On a trouvé que la densité de courant optimale est de 120 A.m⁻² et le débit 125 mLmin⁻¹, et la concentration initial 30 mg.L⁻¹. Ces résultats sont presque d'accord avec les résultats expérimentaux, l'EC est un procédé fort efficace pour l'élimination du fluorure ; en plus, il est modélisable et optimisable avec le plan des expériences.

APPENDICE

A. Plans d'expériences

A.1 Introduction

Pour faciliter l'étude des plans des expériences, nous avons cherché avant tout à introduire le concept des plans des expériences en se basant sur la compréhension des fondements théoriques.

A.2 Coordonnées 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: on déplace l'origine des mesures et on change l'unité des mesures. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine z aux variables centrées réduites x (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante:

$$x = \frac{Z - Z_0}{pas} \quad (A.1)$$

Où: $Z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2$; $pas = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2$.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans des expériences de la même manière quelques soient les domaines d'étude retenus et quelques soient les unités des facteurs. La théorie des plans des expériences présente ainsi une grande généralité.

A.3 Évaluation de la qualité du modèle

L'évaluation de la qualité du modèle permet de savoir si le modèle résume bien les résultats des essais du plan des expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques. Quatre techniques ont été décrites pour effectuer cette évaluation.

A.3.1 Examen graphique des résultats

Lorsque cet examen est possible, il est toujours riche d'enseignements et permet souvent d'éviter de grosses fautes d'interprétation.

A.3.2 Analyse de la variance

A.3.2.1 Propriétés de y , \hat{y} et e

Pour les modèles des moindres carrés, les N résultats expérimentaux et les y_i réponses calculées par le modèle \hat{y} ont la même moyenne générale \bar{y} , la moyenne des écarts e_i est égale à 0. Les sommes des carrés vérifient la relation:

$$\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 \quad (A.2)$$

A.3.2.2. Analyse de la variance

L'égalité (A.2) peut s'écrire:

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \quad (A.3)$$

En retranchant $N\bar{y}^2$ aux deux membres de l'égalité

La dispersion des y_i autour de leur moyenne, encore appelée dispersion totale, se décompose en deux parts: la dispersion des \hat{y}_i autour de leur moyenne, elle correspond à la dispersion expliquée par le modèle ; la dispersion des écarts autour de leur moyenne correspond à la dispersion résiduelle, elle est appelée somme des carrés des écarts. Les degrés de liberté correspondant à chacune de ces sommes de carrés sont:

$$N - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}^2$$

$$q \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}^2$$

$$N - q - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Par définition, la variance est obtenue en divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté de ces sommes. On obtient ainsi les variances:

$$\text{Variance totale} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N - 1} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Variance d'ajustement} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Variance résiduelle} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N - q - 1} \quad (\text{A.6})$$

Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliquée par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test F . Le modèle sera déclaré globalement significatif si:

$$F \geq F_{1-\alpha, q, N-q-1}.$$

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N - q - 1}} \quad (\text{A.7})$$

A.3.3 Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, trois statistiques très répandues:

A.3.3.1 Coefficients de corrélation multiple R^2

On appelle R_2 le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devrait expliquer:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i-N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{\sum_{i=1}^{i-N} y_i^2 - N\bar{y}_2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i-N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i-N} y_i^2 - N\bar{y}_2} \quad (\text{A.8})$$

D'après cette formule, on voit que le rapport R^2 varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien, s'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses.

A.3.3.2 Le R^2 ajusté

Par définition, ce coefficient est donné par la relation:

$$R_{\text{ajusté}}^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i-N} e_i^2}{N - q - 1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i-N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N - 1}} \quad (\text{A.9})$$

A.4 Logiciel NemrodW

Propos de logiciel NemrodW

Choix de l'objectif dans le logiciel NemrodW



B. Mesure potentiométriques des fluorures

Les résultats numériques des expériences pour l'analyse des fluorures et les courbes d'étalonnage résumés dans le tableau suivant :

| | | | | | | | | Paramètres | | |
|-------------------------|--------------------|----------------------|--|--------------|---------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|-------|--------------------------------------|
| C (mg.L ⁻¹) | Log C ₀ | mV | t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) |
| 10 | 1 | -170,4 | 0 | -210,6 | 1,68577785 | 48,5040334 | -1,5203E-09 | 150 | 1,2 | 50 |
| 25 | 1,39794001 | -194,3 | 8,5 | -170,3 | 0,99606367 | 9,90977208 | 79,56917932 | | | |
| 50 | 1,69897 | -211 | 17 | -165 | 0,90535684 | 8,04186609 | 83,42021161 | | | |
| 100 | 2 | -229,1 | 25,5 | -162,9 | 0,8694164 | 7,40314739 | 84,73704788 | | | |
| y = -58.43 x - 112.1 | | | 34 | -161,8 | 0,85059045 | 7,08908935 | 85,38453638 | | | |
| C (mg.L ⁻¹) | Log C | mV | t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) |
| 10 | 1 | -169,8 | 0 | -211,5 | 1,7114496 | 51,4576084 | -9,61634E-09 | 200 | 1,8 | 50 |
| 25 | 1,39794001 | -193,7 | 20 | -168,7 | 0,97894917 | 9,52684655 | 81,4860293 | | | |
| 50 | 1,69897 | -210,4 | | | | | | | | |
| 100 | 2 | -228,5 | | | | | | | | |
| y = -58.43 x - 111.5 | | | | | | | | | | |
| C (mg.L ⁻¹) | Log C | mV | t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) |
| 10 | 1 | -173 | 0 | -211,2 | 1,70112441 | 50,2486514 | -3,87531E-08 | 100 | 1,8 | 50 |
| 25 | 1,39794001 | -193,9 | 40 | -156,8 | 0,7145448 | 5,18256545 | 89,68616012 | | | |
| 50 | 1,69897 | -210,9 | | | | | | | | |
| 100 | 2 | -228,1 | | | | | | | | |
| y = -55.14 x - 117.4 | | | | | | | | | | |
| t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | -210,4 | 1,68661589 | 48,5977191 | -9,1076E-08 | 200 | 1,8 | 50 | | | |
| 20 | -177,2 | 1,08451215 | 12,1482061 | 73,97212214 | | | | | | |
| t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | -215,3 | 1,77548059 | 59,6321674 | -6,50037E-08 | 100 | 0,6 | 50 | | | |
| 40 | -181,6 | 1,16430903 | 14,5985268 | 75,51904041 | | | | | | |
| t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | -210,3 | 1,68480232 | 48,3952036 | -1,75668E-08 | 200 | 0,6 | 50 | | | |
| 20 | -183,5 | 1,19876678 | 15,8039911 | 67,3438897 | | | | | | |
| t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | -218,2 | 1,82807399 | 67,3091325 | -4,46778E-08 | 200 | 1,2 | 70 | | | |
| 20 | -183,6 | 1,20058034 | 15,8701248 | 76,42203343 | | | | | | |

| C (mg.L ⁻¹) | Log C | mV | t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Paramètres initiale | | |
|----------------------------|------------|----------------------|--|-------------|---------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|-------|--------------------------------------|
| | | | | | | | | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) |
| 10 | | | 0 | -207,8 | 1,71656687 | 52,0675169 | 9,13085E-08 | 150 | 1,2 | 50 |
| 25 | 1,39794001 | -188,7 | 40 | -162,3 | 0,95974717 | 9,1148006 | 82,35007105 | | | |
| 50 | 1,69897 | -206,7 | t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) |
| 100 | 2 | -224,9 | 0 | -207,8 | 1,71656687 | 52,0675169 | 9,14684E-08 | 150 | 1,2 | 50 |
| y = -60.12 x - 104.6 | | | 30 | -160,2 | 0,92481703 | 8,41040738 | 83,84711259 | | | |
| t(min) | mV | Log C _{rés} | C _{rés} (mg.L ⁻¹) | % | Q (mL.min ⁻¹) | I (A) | C ₀ (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | -194,3 | 1,49201597 | 31,0467374 | 6,01317E-08 | 125 | 1,8 | 30 | | | |
| 25 | -118,1 | 0,2245509 | 1,67706887 | 94,59824441 | | | | | | |

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|----------|---|
| I | Intensité du courant électrique appliqué, A |
| i | Densité de courant électrique, $A.m^{-2}$ |
| cd | Conductivité, $mS.cm^{-1}$ |
| S | Surface active d'électrodes, m^2 |
| C_0 | Concentration initiale des fluorures, $mg.L^{-1}$ |
| $C(rés)$ | Concentration résiduelle, $mg.L^{-1}$ |
| Q | Débit volumique d'eau, $mL.min^{-1}$ |
| Y | Le taux d'élimination du fluorure, % |
| R^2 | Coefficient de variance. |
| F | Le rapport du carré moyen dû à la régression de la moyenne quadratique à l'erreur réelle. |

RÉFÉRENCES

1. Pablo Canizares, Fabiola Martinez, Manuel A. Rodrigo, Carlos Jimenez, Cristina Saez, Justo Lobato, «Modeling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions, Separation and Purification Technology», 60 (2008) 147–15.
2. Fichier télécharger par internet a été élaboré par un groupe de travail animé par l'INRS et l'IRSN sur le Fluor, 1^{re} édition mars 2013 2000ex. ISBN 978-2-7389-2058-4.
3. ANNANE Ourerdia, «Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire», mémoire de magister, département de chimie, Univ. Tizi-Ouzou, (2011).
4. Jean-Pierre BÉGUÉ, Danièle BONNET-DELPON «Chimie bio organique et médicinale du fluor», EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS, Paris.
5. Mugnier Xavier L. «Contribution à l'étude de l'évolution de la fluorose en Maurienne». Thèse d'état. Ecole nationale vétérinaire de Lyon. (2002).
6. BIOCCHI Anne-Laure, «Optimisation du traitement existant et ajustement de la ségrégation des rejets, en sortie des outils de production», mémoire de fin d'étude, école national du génie de l'eau et de l'environnement de STRASBOURG, (2006).
7. Sigg L., Stumm W., Behra P. «Chimie des milieux aquatiques», édition Masson. Paris 1992.
8. Maxime Pontié, Jean-Christophe Schrotter, Abdelhadi Lhassani et Courfia K. Diawara, «Élimination domestique et industrielle du fluor en excès», l'actualité chimique - octobre-novembre 2006 - n° 301-302.
9. BLARD Sébastien, «Les technique de traitement des eaux chargées en Arsenic, Fluor et Plomb», Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Paris, (2005).

10. Mémoire sur la fluoruration de l'eau potable, CSSS – 001M C.P. – Pétition Fluoration de l'eau potable, Avril 2012.
11. Pierre Ayotte, France Corbeil, Chantal Galarneau, Roseline Lambert, Geneviève Lapointe, Michel Lévy, Michel Couillard, Johanne Laguë, Réal Morin, et Claude Thellen, «La fluoruration de l'eau potable : révision des plus récentes données scientifiques», institut national de santé publique du Québec, N° de publication : 1634, Avril 2013.
12. Ana M. Ingallinella, Virginia A. Pacini, Rubén G. Fernández, Romina M. Vidoni, et Graciela Sanguinetti «Simultaneous removal of arsenic and fluoride from groundwater by coagulation-adsorption with polyaluminum chloride», *Journal of Environmental Science and Health, Part A* (2011) 46, 1288–1296, 2011.
13. Parthasarathy N., Buffle J., Haerdi W., «Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters», *Water Res.*, 1986, 20(4), p. 443.
14. YOUCEF, LEÏLA, ACHOUR, SAMIA, «Défluoruration des eaux souterraines du sud Algérien par la chaux et le sulfate d'Aluminium», *Courrier du Savoir – N°01*, Novembre 2001, pp. 65-71
15. A. DIASSE-SARR, H. ESSIS-TOME, C. K. DIAWARA *Desalination* (2004) 393.
16. A. Lhassani, M. Rumeau, D. Benjelloun, M. Pontié, *Wat. Res.*, 35, 13 (2001) 3264.
17. J. P. De witte, *l'Eau l'Industrie et les Nuisances*, 189 (1996) 28.
18. C. K. Diawara, H. Essi-Tome, A. Lhassani, M. Pontie, H. Buisson «Filtrations membranaires et qualité de l'eau de boisson en AFRIQUE : *Cas du fluor au SENEGAL*», MSAS'2004.
19. M. Bennajah, «Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation /électroflotation en réacteur air lift», Thèse de doctorat, Inst. National Polytechnique de Toulouse, 2007.
20. I. Zongo, G. Paternotte, J.P. Leclerc, F. Lopicque, «L'électrocoagulation, un procédé efficace pour le traitement des eaux», 2007.

21. SALIM 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, UNIV, LORRAINE, 2012.
22. Virginie PALLIER «Elimination de l'Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d'Eaux Faiblement Minéralisées», Thèse de doctorat, UNIV, LIMOGES, 2008.
23. M. Kobyra, O.T. Can, M. Bayramoglu, «Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes», J. Hazard. Mater. 100 (2003) 163-178.
24. Jérôme LABANOWSKI «Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation», Thèse de doctorat, UNIV, LIMOGES, 2004.
25. F. Pouet, «Traitements physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine», Thèse de doctorat, Univ. de Montpellier II- Sci. Techn. du Languedoc, 1994.
26. F. Persin, M. Rumeau, «Le traitement électrochimique des eaux et des effluents, Tribune de l'eau» 42 (1989) 45-56.
27. Fatiha Hanafi, Nadia Sadif, Omar Assobhei et Mohammed Mountadar «Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes en Aluminium», Article, Université Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc, 2008.
28. M. Khemis, «Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation: Application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales», Thèse de Doctorat, LSGC de Nancy, 2005.
29. A. Erdem Yilmaz, Recep Boncukcuođlu, M. Muhtar Kocakerim «A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution», journal of Hazardous Materials 149 (2007) 475-481.

30. Malika Aoudjehane, Aimad Chafou, Amara Kellil, Yves Aurelle «Traitement d'une émulsion d'huile de coupe par électrocoagulation avec des électrodes de fer», *Water Qual. Res. J. Can.* 2010 · Volume 45, No. 4, 499–508.
31. Malika Aoudjehane, Malika Rezzouk, Amara Kellil, Yves Aurelle et Christine Guigui, «Étude comparative de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe», *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 1, 2010, p. 17-30.
32. N. Drouiche, M. Hecini et A. Maallemi «Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites», *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 9 N°1 (2006) 107 – 112.
33. Holt, P., Barton, G., et Mitchell, C., « Electrocoagulation as a wastewater treatment » *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*. 23-26 November Castlemaine, Victoria, 1999.
34. Do. J.-S, Chen, M. L, «Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry*». 24; 8: 785-790, 1994.
35. Feng, Q., Li, X., Cheng, Y. and Zhou, L. « Removal of humic acid from groundwater by electrocoagulation », *J China Univ Mining & Technol* 2007, 17(4): 0513 – 0515.
36. Dalila Belhout, Djamel Ghernaout, Souad Djeddar-Douakh, Amara Kellil «Electrocoagulation of a raw water of Ghrib Dam (Algeria) in batch using aluminium and iron electrodes», *Desalination Publications*16 (2010) 1–9.
37. Djamel Ghernaout, Badiia Ghernaout, Ahmed Boucherit, « Effect of pH on Electrocoagulation of Bentonite Suspensions in Batch Using Iron Electrodes », *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29:9, 1272-1275, 2008.
38. Djamel Ghernaout, B. Ghernaout, A. Boucherit, M.W. Naceur, A. Khelifa, A. Kellil «Study on mechanism of electrocoagulation with iron electrodes in idealized conditions and electrocoagulation of humic acids solution in batch using aluminium electrodes», *Desalination Publications*. 8 (2009) 91–99, 2009.

39. Vahid Khatibikamal, Ali Torabiana, Fatemeh Janpoora, Gholamali Hoshyaripourb, «Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics», *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 276-280.
40. Mohammad M. Emamjomeh, Muttucumaru Sivakumar, Ali Safari Varyani, «Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process», *Desalination* 275 (2011) 102-106.
41. Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Manuel A. Rodrigo, Carlos Jiménez, Cristina S´aez, Justo Lobato «Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters», *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 155-161.
42. O. Martell, «Spécification de l'aluminium dans les sols forestiers acides et les eaux de surface soumis aux dépôts atmosphériques acides: significations pédogénétiques et implications toxicologiques», Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 1990.
43. Xueming Chen, Guohua Chen, Po Lock Yue, «Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation», *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2449 – 2455.
44. K. Chithra, N. Balasubramanian, «Modeling Electrocoagulation Through Adsorption Kinetics», *Journal of Modelling and Simulation of Systems (Vol.1-2010/Iss.2)*.
45. Manuel Carmona, Mohamed Khemisb, Jean-Pierre Leclerc, François Lapique, «A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique», *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1237-1246.
46. A.H. Essadkia, B. Gourich, M. Azzi, Ch. Vial, H. Delmas « Kinetic study of defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation in a stirred tank reactor and in an external-loop airlift reactor », *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 106-114.
47. Yuh-Shan Ho «Review of second-order models for adsorption systems», *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 681–689.

48. Ching-Yao Hu, Shang-Lien Lo, Wen-Hui Kuan, «Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes», *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 180–185.
49. M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W. Glenn Jr., N.S. Kukunoor, W.H. Waits III, E.J. Clayfield, «Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles», *Colloids Surf. A* 104 (1995) 101–109.
50. Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Manuel A. Rodrigo, Carlos Jiménez, Cristina Sáez, Justo Lobato «Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions», *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 147–154.
51. N. Balasubramanian, Toshinori Kojima, C. Srinivasakannan, «Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling», *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 76–82.
52. Mikko Vepsäläinen, Mohammad Ghiasvand, Jukka Selin, Jorma Pienimaa, Eveliina Repo, Martti Pulliainen, Mika Sillanpää, «Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM)», *Separation and Purification Technology* 69 (2009) 255–261.
53. Mohamed Tir, Nadji Moulai-Mostefa «Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method», *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 107–115.
54. Ming, L., Yi, S.R., Hua, Z.J., Lei, B.Y.W., Ping, L., Fuwa, K.C., 1983. «Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by electrolysis using aluminium anode» *Fluoride* 20, 54–63.
55. Mohammad M. Emamjomeh, Muttucumaru Sivakumar «Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor», *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1204–1212.
56. C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Y.D. Lee, «Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation–flotation», *Water Research* 39 (2005) 895–901.

57. GOUPY Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
58. BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).
59. Mohamed Tir, Nadji Moulai-Mostefa «Electrochemical treatment of metal working emulsions using Box-Behnken design» *Desalination and Water Treatment* 7 (2009) 214–219.
60. GOUPY Jacques «Plans d'expériences pour surfaces de réponse ». Dunod. Paris. 409 pages. (1999). ISBN 2 10 003993 8.
61. BOX G.E.P. and BEHNKEN D. W. «Some new three level designs for the study of quantitative variables». *Technometrics*, vol. 2, 1960, 455 - 475.
62. A. Kumar, B. Prasad and I.M. Mishra, «Process parametric study for ethane carboxylic acid removal onto powder activated carbon using Box–Behnken design», *Chem. Eng. Technol.*, 30 (2007) 932–937.
63. N. Moulai-Mostefa, S. Ladjelat, H. Kermet-Said, M. Krea a & M. Tir «Optimization of operational parameters in the pretreatment of surface water by electrocoagulation using a response surface method» 2013 *Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2013.793904.
64. Vahid Khatibikamala, Ali Torabiana, Fatemeh Janpoora, Gholamali Hoshyaripourb, «Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics», *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 276–280.
65. Jiantuan Ge, Jiuhui Qu, Pengju Lei, Huijuan Liu «New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater», *Separation and Purification Technology* 36 (2004) 33–39.

