

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie des Procédés



## THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Présenté par

**BENDERRAH Taieb**

Thème:

**Contribution à la modélisation et à  
l'optimisation d'élimination des métaux par  
électrocoagulation sur un réacteur bipolaire.**

*Soutenu publiquement le .....devant le jury composé de :*

<b>Pr. CHABIRA</b>	<b>Salem</b>	Professeur	Université de Laghouat	Président
<b>Pr. DJEDID</b>	<b>Mebrouk</b>	Professeur	Université de Laghouat	Directeur de thèse
<b>Pr. BENALIA</b>	<b>Mokhar</b>	Professeur	Université de Laghouat	Co-Directeur de thèse
<b>Dr. AD</b>	<b>Chifaa</b>	MCA	Université de Laghouat	Examinatrice
<b>Dr. BOUDAUD</b>	<b>Asma</b>	MCA	Université de Laghouat	Examinatrice
<b>Pr. CHERGUI</b>	<b>Abdelmalek</b>	Professeur	ENP- Alger	Examineur
<b>Pr. YEDDOU</b>	<b>Réda</b>	Professeur	ENS de Kouba - Alger	Examineur
<b>Pr. ZOUKEL</b>	<b>Abdelhalim</b>	Professeur	Université de Laghouat	Invité
<b>Pr. ALLAOUI</b>	<b>Omar</b>	Professeur	Université de Laghouat	Invité

**Année 2021- 2022**

## DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

- + Ma mère qui m'a fait protégée pendant toute ma vie.*
- + Mon père qui m'a donné le courage tout le temps.*
- + Mes sœurs*
- + Toute ma famille.*
- + Tous mes amis*
- + Toute personne qui aime la recherche et la révolution scientifique.*

*Taieb*

## 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...*

*La présente étude a été réalisée au niveau du Laboratoire de recherche Génie de Procédés LGP de l'université de Laghouat.*

*Je remercie vivement Pr. DJEDID Mebrouket Pr. BENALIA Mokhtar, encadreur de cette thèse, d'avoir fortement enrichis ma formation avec leurs conseils, leurs encouragements perpétuels.*

*Mes sincères remerciements iront également aux membres du Jury : Pr. CHABIRA Salem Fouad, président, Professeur à l'université de Laghouat; Pr. CHERGUI Abdelmadek, Professeur à l'ENP d'Alger; Pr. YEDDOU Reda, Professeur à l'ENS Kouba d'Alger, Dr. AD Chifaa, MCA à l'université de Laghouat; Dr. BOUDAOU D Asma, MCA à l'université de Laghouat; d'avoir accepté de juger cette thèse de doctorat.*

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

# *SOMMAIRE*

<b>Dédicaces</b>	
<b>Remerciements</b>	
<b>Sommaire</b>	
<b>List des abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Aperçu théorique et bibliographique</b>	
1.1. Introduction.....	4
1.2. Principe du procédé d'EC.....	4
1.3. Réactions aux électrodes.....	6
1.4. Modes de connexions du réacteur d'électrocoagulation.....	8
1.5. Avantages et inconvénients du procédé d'EC.....	9
1.6. Formes de l'aluminium dans l'eau.....	10
1.7. Modélisation du procédé d'EC.....	13
1.7.1. Modèles électrochimiques.....	13
<i>a) Principale loi de l'électrolyse ou la Loi de Faraday</i> .....	13
<i>b) Etapes de la réaction électrochimique (la vitesse globale)</i> .....	14
<i>c) Modèles électrochimiques de l'impédance</i> .....	16
1.7.2. Modèles électriques.....	17
1.7.3. Modèles d'élimination des polluants.....	18
1.7.3.1. Modélisation d'EC à travers les modèles et la cinétique d'adsorption.....	18
<i>a) Modèles d'adsorption</i> .....	19
<i>b) Cinétique d'adsorption</i> .....	21
1.7.3.2. Modélisations par la méthode de la surface de réponse.....	23
1.8. Elimination des ions métalliques par électrocoagulation.....	24
1.9. Elimination des ions fluorures par électrocoagulation.....	26
1.10. Conclusion.....	28
<b>Chapitre 2 : Elimination des ions métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) par électrocoagulation, cas d'un réacteur à recirculation de flux</b>	
2.1. Introduction.....	30
2.2. Dispositif expérimental.....	30
2.3. Protocole expérimental.....	32
2.4. Méthodes d'analyse.....	33
2.4.1. Mesure du pH.....	33
2.4.2. Mesure de la concentration des échantillons.....	33
2.5. Modélisation par méthodologie de surface de réponse (Conception Box-Behnken).....	34
2.5.1. Choix des réponses et des facteurs.....	34
2.5.2. Domaine d'étude.....	35
2.6. Résultats et discussion.....	37
2.6.1. Analyse statistique.....	37
2.6.2. L'effet de temps d'électrolyse et le pH.....	43
2.6.3. L'effet de la densité de courant.....	47
2.6.4. L'effet de la concentration initiale.....	50
2.7. Modélisation d'EC à travers la cinétique et les isothermes d'adsorption.....	53
2.7.1. Cinétique d'adsorption.....	54
<i>a) Equation de la cinétique de pseudo premier ordre</i> .....	54
<i>b) Equation de cinétique de pseudo deuxième ordre</i> .....	55

2.7.2. Les isothermes d'adsorption.....	57
a) <i>Le modèle de Langmuir</i> .....	57
b) <i>Le Modèle de Freundlich</i> .....	57
2.8. Evaluation de la consommation de l'énergie électrique.....	61
2.9. Conclusion.....	63
<b>Chapitre 3 : Elimination des ions F<sup>-</sup> Par électrocoagulation, cas d'un réacteur à flux continu</b>	
3.1. Introduction.....	65
3.2. Matériel et méthodes.....	65
3.2.1. Dispositif expérimental.....	65
3.2.2. Protocole expérimental.....	66
a) <i>Électrodes</i> .....	66
b) <i>Solution synthétique</i> .....	67
c) <i>Prélèvement</i> .....	67
3.2.3. Méthodes d'analyse.....	67
a) <i>Mesure des ions fluorures</i> .....	67
b) <i>Mesure du pH</i> .....	68
3.3. Résultats et discussion.....	69
3.3.1. Effet du pH initial.....	69
3.3.2. Modélisation par méthodologie de surface de réponse (Conception Box- Behnken).....	71
3.3.2.1. Domaine d'étude.....	71
3.3.2.2. Analyse statistique.....	73
3.3.2.3. Effets des variables sur l'élimination des fluorures.....	77
a) <i>Effet de débit et de l'intensité de courant</i> .....	77
b) <i>Effet de la concentration initiale</i> .....	78
3.4. Conclusion.....	79
<b>Conclusion générale</b> .....	81
<b>Références bibliographiques</b> .....	83
<b>Annexe</b> .....	93
<b>Résumé</b>	

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

EC	Electrocoagulation
V	Volume, L
$C_i$	Concentration initiale, mg/L
C	Concentration dans la solution, mg/L
$C_{rés}$	Concentration résiduelle, mg/L
$C_e$	Concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse en mg/L
$\Phi$	Diamètre, cm
t	Temps de résidence, min
d	Distance entre les électrodes, cm
I	Intensité du courant électrique appliqué, A
i	Densité de courant électrique, A/m <sup>2</sup>
S	Surface active d'électrodes, m <sup>2</sup>
Q	Débit volumique d'eau, mL/min
Y	Taux d'élimination, %
$R^2$	Coefficient de variance.
F	Rapport de deux estimations indépendantes de l'erreur expérimentale.
LogWorth	Taille des effets pour chaque variable de modèle.
$P_{value}$	Probabilité d'observer la valeur donnée de la statistique de test, ou plus, sous l'hypothèse nulle
$m$	Masse initiale, g
M	Masse molaire de Al(OH) <sub>3</sub> , g/mol
$q_e$	Capacité adsorbée à l'équilibre, mg/g
$q_t$	Capacité adsorbée à tout moment, mg/g
$K_L$	Constante ( <i>Modèle de Langmuir</i> )
$q_{max}$	Quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption, mg/g
$K_F$	Constante ( <i>Modèle de Freundlich</i> )
E	Consommation d'énergie spécifique, kWh/m <sup>3</sup>
U	Tension, V

$X_1, X_2, X_3$ et $X_4$	Variables indépendantes
$\beta_0$	Constante
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ et $\beta_4$	Coefficients traduisant le poids linéaire de $X_1, X_2, X_3$ et $X_4$ , respectivement;
$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}$ et $\beta_{34}$	Coefficients traduisant les interactions entre les variables
$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ et $\beta_{44}$	Coefficients traduisant l'influence quadratique de $X_1, X_2, X_3$ et $X_4$ .

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure n°</b>	<b>Désignation</b>	<b>Page</b>
Figure 1.1	Schéma du principe de l'electrocoagulation (Mollah et al., 2004).	5
Figure 1.2	Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC (Zodi, 2012).	7
Figure 1.3	Différents types de connexion. (Moussa et al., 2016)	8
Figure 1.4	Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'Al (Hanafi et al., 2008).	11
Figure 1.5	Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH (Yilmaz et al., 2007)	12
Figure 1.6	Différentes étapes d'une réaction électrochimique (Emamjomeh et al., 2011).	15
Figure 1.7	Représentation schématique du réacteur d'électrocoagulation: 1 - réacteur; 2 - anode; 3-cathode; 4 - pompe péristaltique; 5 - bloc d'alimentation; 6 - sens d'écoulement du liquide.	28
Figure 2.1	Schéma du réacteur d'EC à recirculation de flux.	31
Figure 2.2	Installation du dispositif expérimental.	32
Figure 2.3	Graphique des valeurs Y (expérimentales vs prédites).	39
Figure 2.4	Effet de temps d'électrolyse sur le pourcentage d'élimination (Cuivre, $i=80A/m^2$ , $C_i=60$ mg/l).	44
Figure 2.5	Effet de temps d'électrolyse sur le pourcentage d'élimination (Nickel, $i=80A/m^2$ , $C_i=60$ mg/l)	45
Figure 2.6	Effet de densité de courant sur le pourcentage d'élimination (Cuivre, $t=25$ min, $C_i=60$ mg/l)	48
Figure 2.7	Effet de densité de courant sur le pourcentage d'élimination (Nickel, $t=25$ min, $C_i=60$ mg/l).	49
Figure 2.8	Effet de concentration initial sur le pourcentage d'élimination (Cuivre, $t=25$ min, $i=80$ A/ $m^2$ ).	51
Figure 2.9	Effet de concentration initial sur le pourcentage d'élimination (Nickel, $t=25$ min, $i=80$ A/ $m^2$ ).	52

Figure 2.10	Evolution de $t/qt$ en fonction de $t$ pour le Cuivre ( $i=40 \text{ A/ m}^2$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	56
Figure 2.11	Evolution de $t/qt$ en fonction de $t$ pour le Nickel ( $i=40 \text{ A/ m}^2$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	56
Figure 2.12	Evolution de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (Cuivre, $t = 10 \text{ min}$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	59
Figure 2.13	Evolution de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ (Nickel, $t = 10 \text{ min}$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	59
Figure 2.14	Evolution de $(\ln q_e)$ en fonction de $(\ln C_e)$ (Nickel, $t = 25 \text{ min}$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	60
Figure 2.15	Evolution de $(\ln q_e)$ en fonction de $(\ln C_e)$ (Nickel, $t = 25 \text{ min}$ , $\text{pH} = 7$ , $C_i = 60 \text{ ppm}$ ).	60
Figure 3.1	Installation du dispositif expérimental.	66
Figure 3.2	Effet du $\text{pH}$ initial sur l'élimination du fluorure ( $C_i = 50 \text{ ppm}$ , $Q = 150 \text{ mL/min}$ , $i = 80 \text{ A/m}^2$ ).	69
Figure 3.3	Graphique des valeurs $Y$ (expérimentales vs prédite)	74
Figure 3.4	Effet de débit et de la densité de courant sur l'élimination du fluorure ( $\text{pH}=8,3$ ; $C_i= 50 \text{ mg/L}$ ).	77
Figure 3.5	Effet da densité de courant et la concentration initial sur l'élimination du fluorure ( $\text{pH}=8,3$ ; $Q=150 \text{ mg/L}$ )	79

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau<sup>o</sup></b>	<b>Désignation</b>	<b>Page</b>
Tableau 2.1	Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.	35
Tableau 2.2	Conception de Box-Behnken.	38
Tableau 2.3	Résumé des effets des paramètres opérationnels	40
Tableau 2.4	Estimations des paramètres opérationnels	41
Tableau 2.5	Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse (ANOVA).	43
Tableau 2.6	Paramètres estimés des deux modèles.	61
Tableau 2.7	Consommation d'énergie	62
Tableau 3.1	Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.	72
Tableau 3.2	Conception de Box-Behnken prédite pour l'élimination du fluorure, $Y(\%)$ .	73
Tableau 3.3	Résumé des effets des paramètres opérationnels	74
Tableau 3.4	Estimations des paramètres opérationnels	75
Tableau 3.5	Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse (ANOVA).	76

# *INTRODUCTION GENERALE*

L'un des défis majeurs en face de l'humanité aujourd'hui est d'approvisionner en eau potable une vaste majorité de la population au tour du monde. Le besoin d'eau propre est particulièrement critique dans les Pays du Tiers-Monde. Les rivières, les canaux, les estuaires et autres masses d'eau sont constamment pollués à cause d'aveugles décharges d'effluents industriels de même que d'autres activités anthropiques et processus naturels.

Les métaux peuvent atteindre les cours d'eau par divers processus géochimiques ou par le rejet direct d'eaux usées municipales et industrielles, telles que celles produites par les installations de placage de métaux, les opérations minières, les processus de fabrication de batteries, la production de peintures et de pigments, de munitions, de céramique et industries du verre. Les activités anthropiques telles que la fabrication, la construction, l'agriculture et le transport peuvent être considérées comme les principales sources d'eaux usées riches en métaux (*Ayoub et al., 2001; Argun et Dursun, 2008*).

Ces métaux ont un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement s'ils ne sont pas gérés efficacement. Pour cette raison, les eaux usées industrielles sont strictement réglementées et doivent être traitées avant d'être rejetées (*Hunsom et al., 2005 ; Adhoum et al., 2004*).

Diverses techniques ont été utilisées pour le traitement des métaux, y compris la précipitation (*Fenglian Fu, 2010*), l'adsorption (*Fei Ji et al., 2012 ; Argun et Dursun, 2008*), la biosorption (*Thomas et al., 2003*), l'échange d'ions (*Akrama et Hoadley, 2012*), l'électrodialyse (*Pedersen, et al., 2003*) et la séparation membranaire (*Oehmen et al., 2011 ; Reddy, et al., 2010*). Plusieurs études ont été réalisées pour améliorer les procédés de traitement des métaux et réduire leurs coûts (*Escobara et al., 2006 ; Zaroual et al., 2009 ; Hansen et Ottosen, 2010*).

La précipitation est la plus applicable parmi ces techniques et considérée comme la plus économique. Cependant, cette technique produit une grande quantité de boues précipitées qui nécessitent un traitement supplémentaire. L'osmose inverse et l'échange d'ions et d'autres techniques de séparation membranaire peuvent réduire efficacement les ions métalliques, mais leurs utilisations étaient limitées en raison d'un certain nombre d'inconvénients tels que le coût élevé des matériaux et de l'exploitation, et leurs problèmes de fonctionnement. (*Basha et al., 2008*).

Cet inconvénient, et avec la nécessité d'un traitement peu coûteux, a ouvert de nouveaux défis pour les technologies de traitement de l'eau. Des méthodes innovantes, bon marché et efficaces de purification de l'eau destinée à la consommation humaine ainsi que de nettoyage des effluents d'eaux usées industrielles avant leur rejet dans tout autre système d'eau sont nécessaires. Les avantages de l'électrocoagulation ont encouragé de nombreuses études sur l'utilisation de cette technologie pour le traitement de plusieurs effluents industriels (*Al Aji, 2012*).

Les procédés d'électrocoagulation consistant à créer des floccs d'hydroxyde métallique par électro-dissolution d'anodes solubles (Aluminium, ou fer ...), la génération de cation métallique et l'hydroxyde métallique formé pourraient adsorber ou neutraliser les particules polluées. Ceux-ci neutralisent les particules s'agglomèrent pour former des floccs susceptibles de décantation ou de flottation (*El-Ashtoukhy et al., 2010 ; Kobya et al., 2013*).

Les processus d'électrocoagulation ont prouvé par plusieurs chercheurs pour la capacité d'élimination des polluants de tout type d'eau polluée (*Escobara et al., 2006 ; Zaroual et al., 2009 ; Hansen et Ottosen, 2010 ; Akbal et Camcı, 2011*), les recherches se poursuivent ces dernières années pour la modélisation mathématique et l'optimisation du processus d'EC en termes de réacteur et les nombreuses variables qui affectent ses performances (*Selmane et al., 2020 ; Aityoub et al., 2020 ; Al-Barakat et al., 2020*).

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. Cependant, une présentation, aussi complète, par le modèle de tous les processus présents dans ce type de traitement est encore loin d'être atteint (*Canizares et al., 2008*).

C'est dans cet objectif que cette thèse de doctorat s'inscrit, dont le thème concerne contribution à la modélisation et à l'optimisation d'élimination des métaux par électrocoagulation sur un réacteur bipolaire.

En parlant sur la méthode d'électrocoagulation, le Chapitre 1 lui est consacré constituant une distillation des connaissances sur ce procédé, fort essentiel pour le traitement de l'eau.

La partie expérimentale de cette thèse mettez en surbrillance dans le chapitre 2 éliminations des ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) par électrocoagulation, cas d'un réacteur à recirculation de flux.

Le Chapitre 3 concerne l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation : cas d'un réacteur à flux continu.

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 :**

*APERÇU THÉORIQUE*

### 1.1. Introduction

La présence des éléments toxiques dans les eaux usées dans diverses industries du monde non développé, et évacuation des eaux usées sans traitement, augmente la contamination de notre environnement qui a eu pour résultat d'affecter la santé humaine à court et à long terme (*Singh et al., 2011*).

Le procédé d'EC au potentiel d'éliminer largement les inconvénients des techniques de traitement classiques pour parvenir à un traitement durable et économique des eaux usées polluées. Depuis le début du 19e siècle, l'EC a été appliquée pour le traitement des eaux usées et de nombreuses études ont été menées pour optimiser le processus (*Bazrafshan et al., 2015*).

### 1.2. Principe du procédé d'EC

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 floccs 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 (*Bennajah, 2007*). 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)(Figure 1.1). Ce phénomène est, néanmoins, négligeable pour certains types d'effluents et certaines conditions électrochimiques (*Zango et al., 2007*).

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. (Zodi, 2012). 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 (Pallier, 2008).

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les colloïdes sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation ou flottation, filtration).

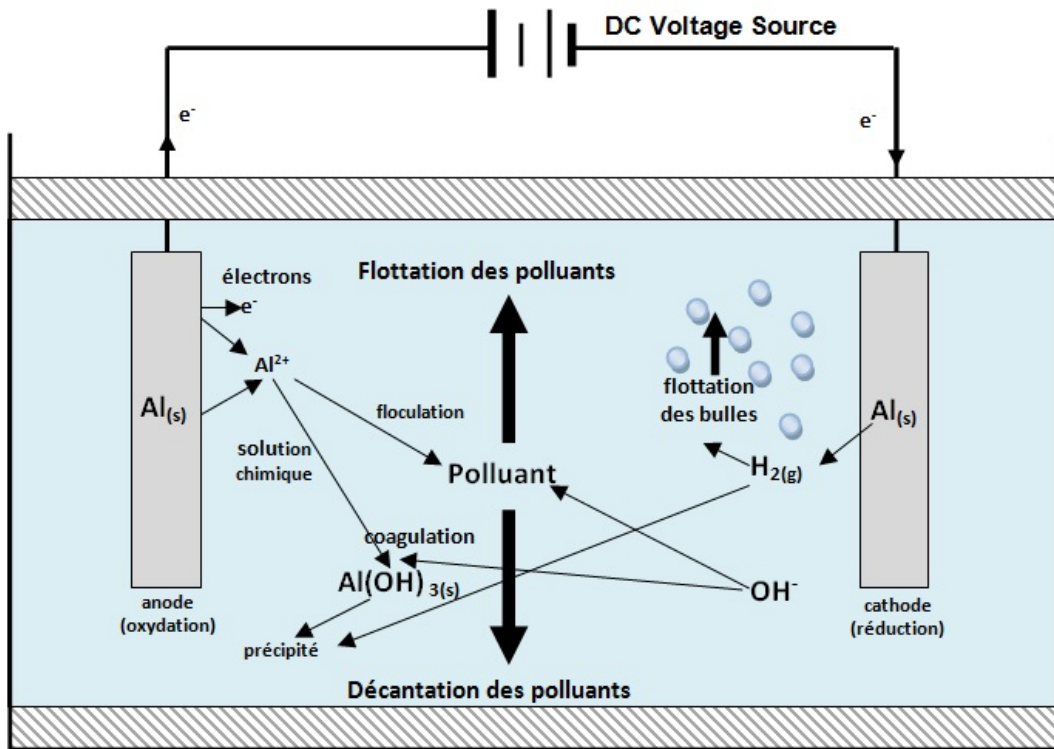


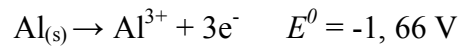
Figure 1.1 : Schéma du principe de l'EC (Mollah et al., 2004).

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations: elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, 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 (Kobyta et al., 2003).

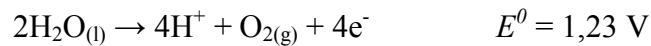
### 1.3. Réactions aux électrodes

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 (Pallier, 2008):

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 (Labanowski, 2004 ; Bellebia et al., 2009). Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs 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 sacrificielle. 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  $\mu\text{m}$  (Pouet, 1994), 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.

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. 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 1.2) (Zodi, 2012).

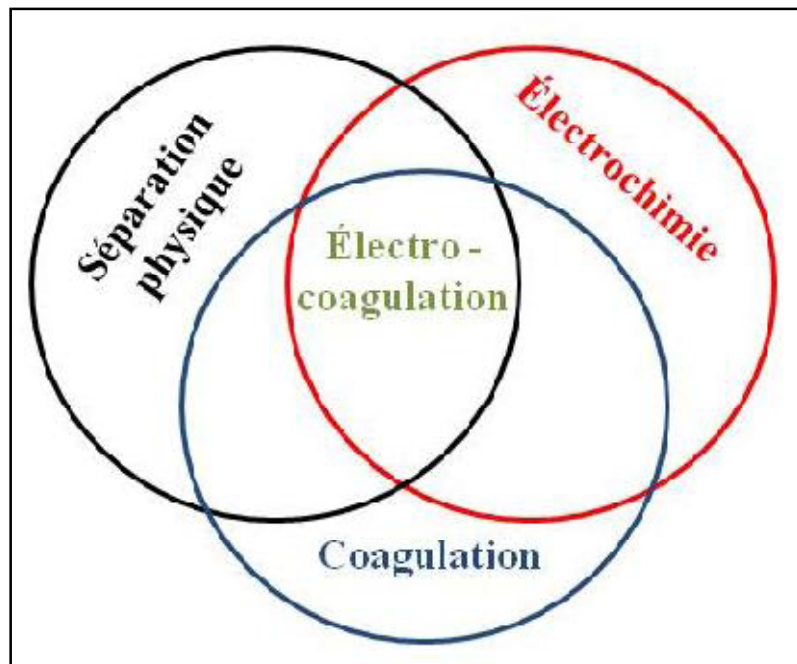


Figure 1.2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'EC (Zodi, 2012).

1.4. Modes de connexions du réacteur d'électrocoagulation

Divers modes de connexions sont étudiés (Figure 1.3) :

- Connexion monopolaire en série. (Demirci et al., 2015 ; Brahmi et al., 2019 ; Nasrullah et al., 2019)
- Connexion monopolaire en parallèle. (Demirci et al., 2015 ; Brahmi, et al., 2019)
- Connexion bipolaire en série. (Demirci et al., 2015 ; Brahmi et al., 2019)

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

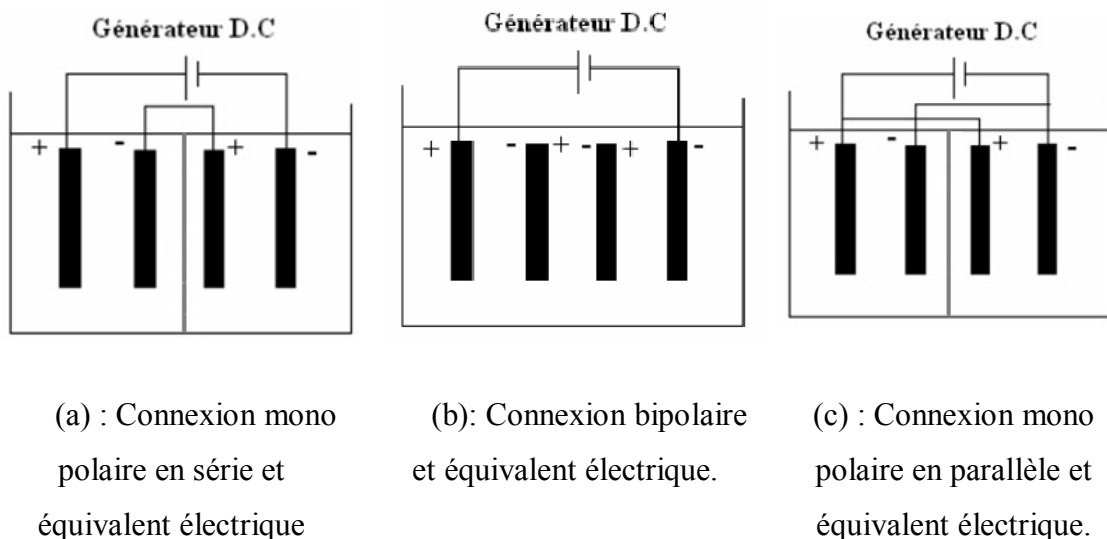


Figure 1.3 : Différents types de connexion. (Moussa et al., 2016)

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 (*Bennajah 2007*).

### 1.5. 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  $\text{FeCl}_3$ . 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 (*Bennajah, 2007*).

2. L'élimination des particules colloïdales de petites tailles (*Hanafi et al., 2008*).

3. *Boues plus denses et moins hydrophiles* : cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues.

4. Des travaux ont montré une réduction du temps de décantation et des coûts de traitement des boues (*Bennajah, 2007*).

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 (*Bennajah, 2007*).

6. Amélioration de la biodégradabilité des effluents (*Pallier, 2008*).

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 (*Bennajah, 2007*).

8. Peut être mis en complément ou en substitution d'une partie de la station de détoxification (*Khemis, 2005*).

9. Réduction du volume de boues produites car le traitement ne nécessite pas l'utilisation de chaux (*Khemis, 2005*).

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. La présence de certains ions, tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium (*Bennajah, 2007*).

#### 1.6. 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 1.4) 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 1.5 (*Hanafî et al., 2008*), 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 ( $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ ) 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  $\text{OH}^-$  en solution permet la formation de composés solubles tels que les cations  $[\text{Al(OH)}_2]^+$  et  $[\text{Al(OH)}]^{2+}$ .

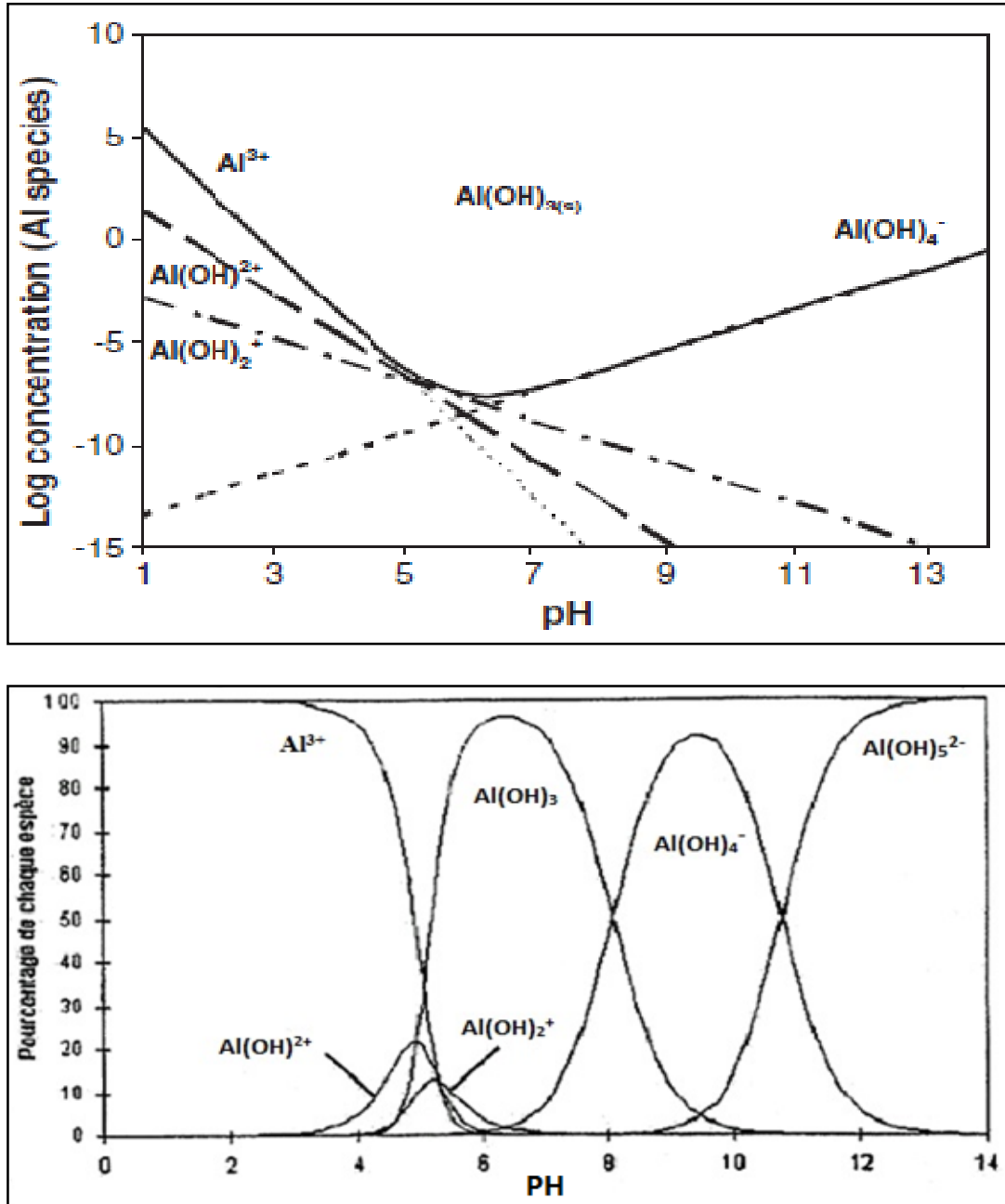


Figure 1.4 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH  
(Yilmaz et al., 2007)

- 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  $\text{F}^-$  qui forment avec l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  les complexes  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_4^-$  et  $\text{AlF}_5^{2-}$ . Les ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  réagissent avec l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  se combinent avec l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et forment les espèces  $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$  et  $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$ .

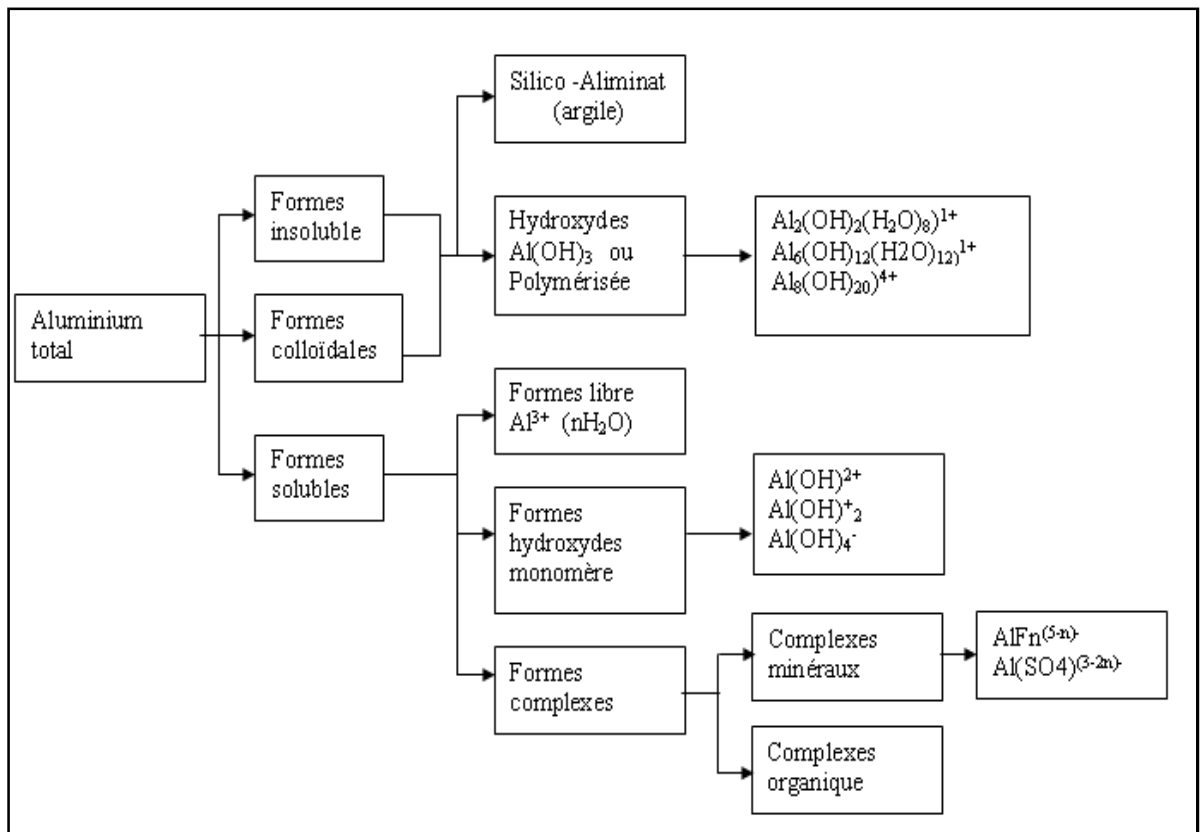


Figure 1.5 : Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'Al  
(Hanafi et al., 2008).

### 1.7. Modélisation du procédé d'EC

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 (*I. Zongo et al., 2007*).

#### 1.7.1. 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 (*J. Labanowski, 2004*):

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \times t}{F} \quad (1.1)$$

Avec:

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

$M$ : Masse molaire de l'ion considéré en g/mol.

$n$ : 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 C/mol. d'e-

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 ( $R_{\text{anodique}}$ ):

$$R_{\text{anodique}}(\%) = \frac{\text{Masse expérimentalement dissoute (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la Loi de Faraday}} \times 100 \quad (1.2)$$

Si le modèle d'électrolyse comprend  $p$  électrodes et est alimenté par un liquide ayant un débit  $Q_e$ , alors (*M. Bennajah, 2007*):

$$C = \frac{m \times (p-1)}{Q_e} \quad (1.3)$$

Avec:

$C$ : Débit massique du métal dissous ( $\text{kg.h/m}^3$ ) ;

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

$p$ : 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 1.6. 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 (Malika Aoudjehane et al., 2010 ; M. Emamjomeh et al., 2011).

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 :

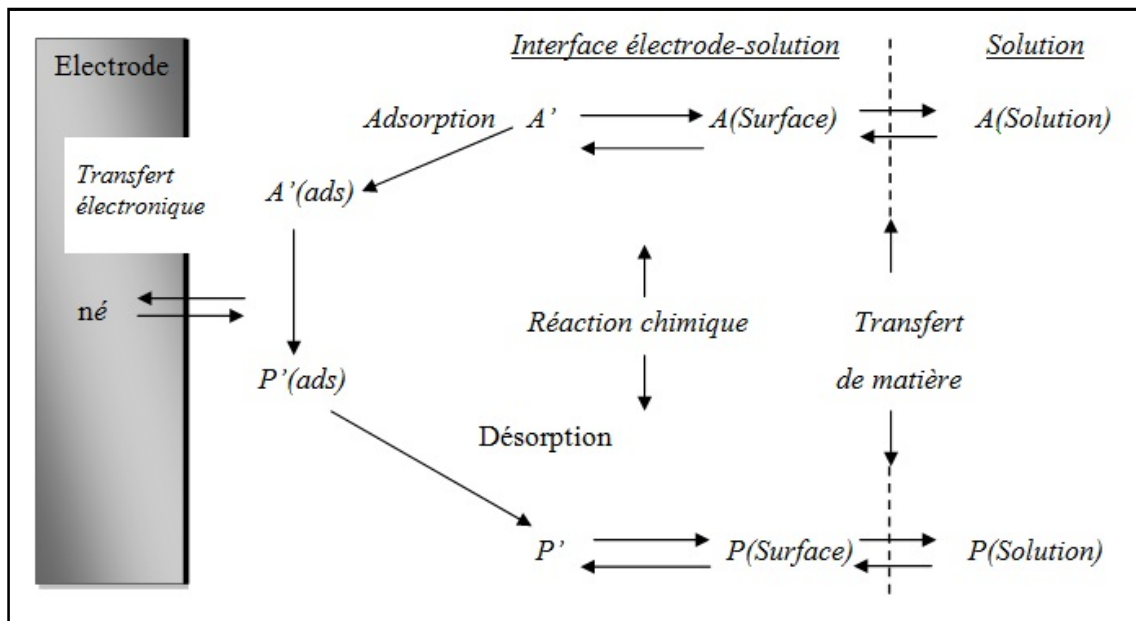


Figure 1.6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique (Emamjomeh et al., 2011).

$$v = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (1.4)$$

Avec :

$v$  : Vitesse d'oxydation ou de réduction (mol/s.cm<sup>2</sup>).

$F$  : Constante de Faraday.

$n$  : Nombre d'électrons dans la réaction considérée.

$A$  : Surface active de l'électrode (cm<sup>2</sup>).

$I$  : Intensité de courant (A).

$i$  : Densité de courant (A/cm<sup>2</sup>).

A partir de l'Equation (1.6), 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 (A.E. Yilmaz et al., 2007).

### 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 (I. Zongo et al., 2007).

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 (M. Khemis, 2005).

### 1.7.2. Modèles électriques

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

$$E = E_0 + A \ln \left[ \frac{i}{1-\frac{i}{B}} \right] \quad (1.5)$$

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. 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  $U_0$ :

$$U_0 = A + \eta_{a,p} + \frac{d}{k}j + k_1 \ln j \quad (1.6)$$

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  $\kappa$  la conductivité de l'eau usée ( $1/\Omega.m$ ).

Pour une électrode non passive, le passif de potentiel peut être négligé. Pour une électrode passive, la relation (1.6) peut être réarrangée en :

$$U_0 = A + \frac{d}{k}j + k_1 \ln j + \frac{K_2 j^n}{k^m} \quad (1.7)$$

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.

### 1.7.3. 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.

#### 1.7.3.1. 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 (*M. Bennajah, 2007*). 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, 2010*):

- 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 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 (*Manuel Carmona et al., 2006 ; Ching-Yao Hu et al., 2007*).

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.8)$$

Où :

- $q_e$  : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mg/g).
- $C_e$  : Concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse en (mg/L).
- $K$  : Constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de *Langmuir* (L/mol). 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).

La linéarisation du modèle de Langmuir est écrite comme suivant :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} C_e \quad (1.9)$$

#### a.2) 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 (*Manuel Carmona et al., 2006 ; A.H. Essadki et al., 2010*).

$$q_e = k_F C_e^{1/p} \quad (1.10)$$

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.

La linéarisation du modèle de Freundlich est écrite comme suivant :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{p} \ln C_e \quad (1.11)$$

a.4) *Modèle de Langmuir- Freundlich*

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

$$q_e = \frac{q_{max}KC_e^n}{1+KC_e^n} \quad (1.12)$$

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 (Chithra et Balasubramanian, 2010 ; Essadki et al., 2010) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.13)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  se rapportent à la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre et à tout moment  $t$ , respectivement, et  $k_1$  est 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 :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$

b.2) *Equation de cinétique de pseudo deuxième ordre*

L'équation de pseudo deuxième ordre peut être donnée en (Yuh-Shan Ho, 2006)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.15)$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption.

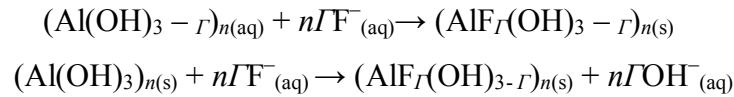
L'intégration de l'Equation (1.16) pour les conditions aux limites  $t=0$  à  $t$ , et  $q_t=0$  à  $q_t$ , donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.16)$$

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

$$h = K_2 q_e^2 \quad (1.17)$$

*Hu et al.*, 2007, 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 transformés 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  $\Gamma$  représente les moles d'ions fluorure enlevées par mole des Al(III), à un pH d'équilibre choisi.

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

$$\frac{-d[F^-]}{dt} = \varepsilon_{Al} \varepsilon_c \frac{nI}{ZFV} \frac{\Gamma_{max} k [F^-]}{1 + k [F^-]} \quad (1.18)$$

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

Balasubramanian *et al.*, 2009, 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,  $R^2= 0,998$ ).

### 1.7.3.2. 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 :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (1.19)$$

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 :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1.20)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.21)$$

E. Selmane Bel Hadj Hmida et al., 2020, ont appliqué une méthodologie de conception expérimentale afin d'optimiser les conditions de traitement des lixiviats par procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium (Al). En effet, tous les facteurs pris en compte ont un effet important sur le traitement des lixiviats susceptibles de contaminer les eaux souterraines, les rivières et les sols.

Les variables étudiées étaient le pH initial (U1), le temps de réaction (U2) et la densité de courant appliquée «J» (U3). La méthodologie de surface de réponse a été appliquée en utilisant la matrice de Doehlert. L'adéquation du modèle et le succès de la conception de la matrice de Doehlert pour l'optimisation du processus d'électrocoagulation indiquent que les valeurs prédites et expérimentales étaient en bon accord.

Manpreet S. Bhatti et al., 2011, utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM), ont étudié les performances du système d'électrocoagulation pour l'élimination du cuivre des eaux usées synthétiques à l'aide d'une paire d'électrodes en aluminium à quatre paramètres opérationnels: concentration de cuivre (2,5-32,5 mg/L), pH (5-9), tension (6-18 V) et durée du traitement (5 à 25 min).

L'efficacité de l'élimination des métaux et la consommation d'énergie ont été surveillées comme réponses. Les modèles RSM construits à partir des données expérimentales étaient assez bien corrélés ( $R^2 = 0,994$  pour l'efficacité d'élimination du cuivre et  $R^2 = 0,949$  pour la consommation d'énergie).

### 1.8. Élimination des ions métalliques par électrocoagulation

Les métaux lourds sont principalement rejetés dans les eaux de surface et dans l'environnement sous forme d'eaux usées non traitées / mal traitées. La consommation de ces sources d'eau est la principale voie d'exposition aux métaux lourds parmi la population de nombreux pays.

La plupart des métaux lourds trouvés sont connus pour être toxiques à différents niveaux pour la santé humaine, et une forte exposition à ces derniers peut être mortelle.

Plusieurs études ont montré que l'effet des métaux lourds était cancérigène, y compris les défaillances d'organes, la dégradation du système nerveux et une exposition continue à long terme peut entraîner la mort.

Les processus d'électrocoagulation ont prouvé par plusieurs chercheurs pour la capacité d'élimination des métaux lourds de tout type d'eau polluée. Les recherches se poursuivent ces dernières années pour améliorer les performances de cette méthode en termes de réacteur et les nombreuses variables qui affectent ses performances.

*U. Tezcan et S.E. Ocal, 2015*, ont fait des études sur l'élimination du cadmium (Cd), du cuivre (Cu) et du nickel (Ni) à partir d'une simulation d'eaux usées par électrocoagulation (EC), ainsi sur l'influence de divers paramètres opérationnels tels que le pH initial (3, 5, 7), la densité de courant (30, 40, 50 mA/cm<sup>2</sup>) et la concentration initiale de métaux lourds (10, 20, 30 ppm) sur l'efficacité d'élimination. Les résultats ont montré que les efficacités d'élimination étaient significativement affectées par la densité de courant et le pH appliqués : après 90 minutes d'électrocoagulation, l'élimination la plus élevée de Cd, Ni, Cu de 99,78%, 99,98%, 98,90% était obtenue à la densité de courant de 30 mA/cm<sup>2</sup> et au pH de 7 en utilisant l'électrolyte de support (0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) respectivement. Ils ont révélé que l'élimination des ions de métaux lourds par leur cellule électrochimique de conception peut être réalisée avec succès.

*Joseph T. Nwabanne et al., 2018*, ont appliqué la technique d'électrocoagulation à l'élimination efficace des métaux lourds (cuivre, nickel et chrome) des eaux usées simulées en utilisant le fer comme électrode sacrificielle. Ils ont examiné l'effet de différents paramètres tels que le pH initial (2 à 10), le temps d'électrolyse (5 à 30 min), la densité de courant (0,075 à 0,186 A/cm<sup>2</sup>), la concentration initiale en ions (50 à 250 mg/L), la distance inter-électrode (3 à 6 cm) et la température (30 à 70 °C) sur les efficacités d'élimination des ions métalliques. Un pH optimal de 8 (avec une efficacité d'élimination de 99%), 10 (92%) et 7 (99%) a été obtenu pour le nickel, le cuivre et le chrome, respectivement.

*Abdelaaziz Aityoub et al., 2020*, ont utilisé dans leur étude une solution de nitrate de cadmium  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  pour simuler une eau polluée artificiellement, dont l'efficacité de décontamination est évaluée par un procédé d'électrocoagulation/flottation. Ils ont cherché à optimiser le processus d'électrocoagulation en fonction des facteurs suivants: pH initial de la solution, densité du courant d'électrolyse, temps de cellule, nature de l'électrolyte de support et sa concentration. Ils ont atteint une efficacité d'élimination de 98% de Cd de la solution à pH 7,  $J$  6,25  $\text{A}/\text{m}^2$ ,  $t$  10 min, et  $[\text{K}_2\text{SO}_4]$  0,01 M.

### 1.9. Élimination des ions fluorures par électrocoagulation

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux est alors à l'origine d'intoxications. 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 mg/L en ions fluorure, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C (*Nuno Graca et al., 2019*).

Si la concentration en fluorure dans l'eau du robinet est inférieure à 0,5 mg/L, un apport nutritionnel complémentaire est nécessaire pour éviter les caries. Entre 0,5 et 1,5 mg/L, la bonne santé dentaire est favorisée. Entre 1,5 et 4 mg/L, il y a un risque de fluorose dentaire. Entre 4 et 10 mg/L, la fluorose concerne les dents et les os. Au-delà de 10 mg/L, un stade avancé (crippling fluorosis) est atteint (*N.S. Kumar et S. Goel, 2010*).

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 et à 1,2 mg/L en climat plus frais. La différence est due au fait qu'en climat chaud, la respiration et la sueur entraînent une plus forte consommation aqueuse.

Au-delà de 1,5 mg/L, 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 (*N.S. Kumar et S. Goel, 2010 ; Engracia Lacasa et al., 2011*).

La norme pour la teneur en fluor des eaux destinées à la consommation humaine est de 1,5 mg/L (Décret n°2001-1220, 2001 ; WHO, 2004). Entre 1,5 et 2 mg/L des dérogations sont possibles mais avec une durée limitée et des restrictions d'utilisation (Direction Générale de la Santé, 2005) (*N.S. Kumar et S. Goel, 2010*).

L'optimisation du procédé EC peut apporter une contribution notable à l'élimination des fluorures.

*M.L. Waikar et Anurag A. Dhole, 2015*, ont préparé une électrocoagulation (EC) dans un réacteur discontinu pour la défluoration. Les effets de la tension appliquée variable, de la concentration initiale et du pH initial sur les efficacités d'élimination du fluorure ont été évalués. Le pourcentage d'élimination de l'excès de fluorure de 20 mg/L était de 93% à 25 V pour période de contact de 180 min. Le pourcentage maximal de réduction du fluorure a été observé dans la plage de pH de 7,65 à 8,10.

*D. Bhagawan et al., 2019*, ont entrepris des expériences à écoulement semi-continu (Fig.1.7) pour l'élimination du fluorure pour étudier les effets des différents paramètres tels que: la tension appliquée (10–20 V), le débit (150–450 ml/min), le pH initial (6–8) et concentration de fluorure (2–10 mg/L) à moindre coût avec un nouveau réacteur. Le maximum de 8 mg/L de fluorure traité jusqu'aux limites de consommation de l'Organisation mondiale de la Santé en 30 min de temps résiduel à un débit de 300 mL/min, avec une tension appliquée de 15 V à un pH 7. Les résultats obtenus ont

montré que ce nouveau réacteur d'électrocoagulation à flux semi-continu est efficace pour la défluoruration des sources d'eau souterraine à moindre coût.

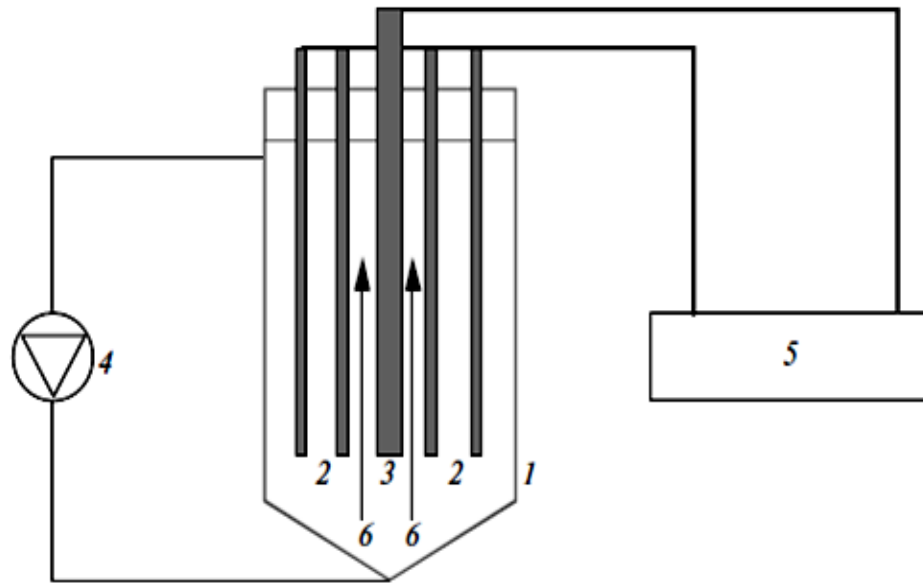


Figure 1.7 : Représentation schématique du réacteur d'électrocoagulation:  
1 - réacteur; 2 - anode; 3-cathode; 4 - pompe péristaltique; 5 - bloc d'alimentation; 6 —  
sens d'écoulement du liquide.

### 1.10. Conclusion

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

Le développement de la modélisation mathématique du procédé d'EC pour le traitement des différentes 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 l'optimisation. Cette utilisation des méthodes et des logiciels à bel et bien contribuait à une meilleure compréhension de l'influence des différents paramètres sur le procédé d'EC.

## CHAPITRE 2 :

*ELIMINATION DES IONS  
METALLIQUES ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) PAR  
ELECTROCOAGULATION, CAS D'UN  
REACTEUR A RECIRCULATION de  
FLUX*

## 2.1. Introduction

Ce chapitre prend en charge une étude de modélisation et optimisation de l'élimination des ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) par **électrocoagulation, cas d'un réacteur à recirculation de flux doté des électrodes en Al**, dans une solution synthétique par le procédé d'électrocoagulation (EC). Nous rappelons dans ce contexte que l'étude s'est déroulée selon deux axes.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le matériel et les méthodes Le premier axe, présenté le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC), on s'intéresse à la mise au point de l'appareil, un réacteur avec une recirculation de flux, et la description des méthodes d'analyse et les outils utilisés pour l'évaluation des performances du procédé.

Le second s'est orienté vers l'utilisation des plans pour la méthode de la surface de réponse de l'analyse de l'influence des variables de ce procédé électrochimique, le temps d'électrolyse, pH initial, densité du courant et la concentration initiale sur une variable spécifique, à savoir le pourcentage d'élimination des métaux (réponse), pour optimiser les paramètres avec le moins d'expériences, et la modélisation d'électrocoagulation à l'aide de modèles d'isothermes et la cinétique d'adsorption.

## 2.2. Dispositif expérimental

Le réacteur que nous avons utilisé au cours de cette étude est constitué d'une cellule électrochimique en plexiglas en forme parallélépipède et un réservoir. La figure suivante 2.1 présente la géométrie du réacteur conçu.

La cellule électrochimique de dimension  $7 \times 10 \times 20$  cm contient trois plaques d'aluminium utilisées comme électrodes de dimensions  $20 \times 10$  cm qui ont été déposées verticalement dans la cellule. Les écarts entre les deux électrodes voisines ont été maintenus constants à 1 cm. Le réservoir de volume  $V = 4$  L est lié avec une pompe électrique, ce qui consiste à pomper la solution à travers des tubes du bas du réservoir vers le haut de la cellule.

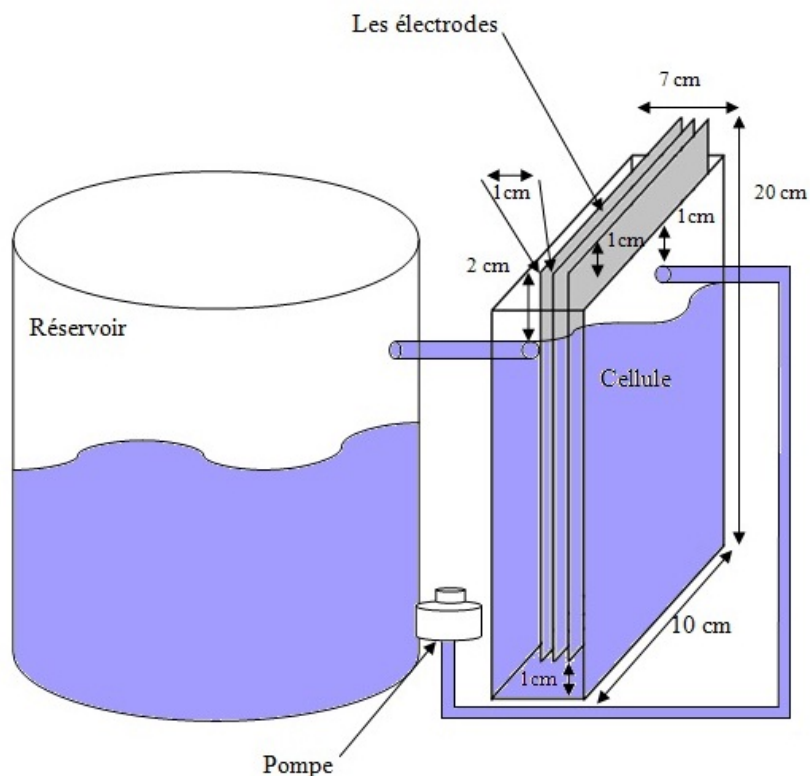


Figure 2.1 : Schéma du réacteur d'EC à recirculation de flux.

Les électrodes sont reliées à un générateur d'alimentation électrique fournissant un courant continu (15V, 2A) qui permet un réglage de la tension et du courant. Cependant, l'intensité du courant électrique a été maintenue constante pour chaque test.

Nous avons mis un agitateur où il y aurait lieu l'homogénéisation des effluents pour faire en sorte d'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 2.2).

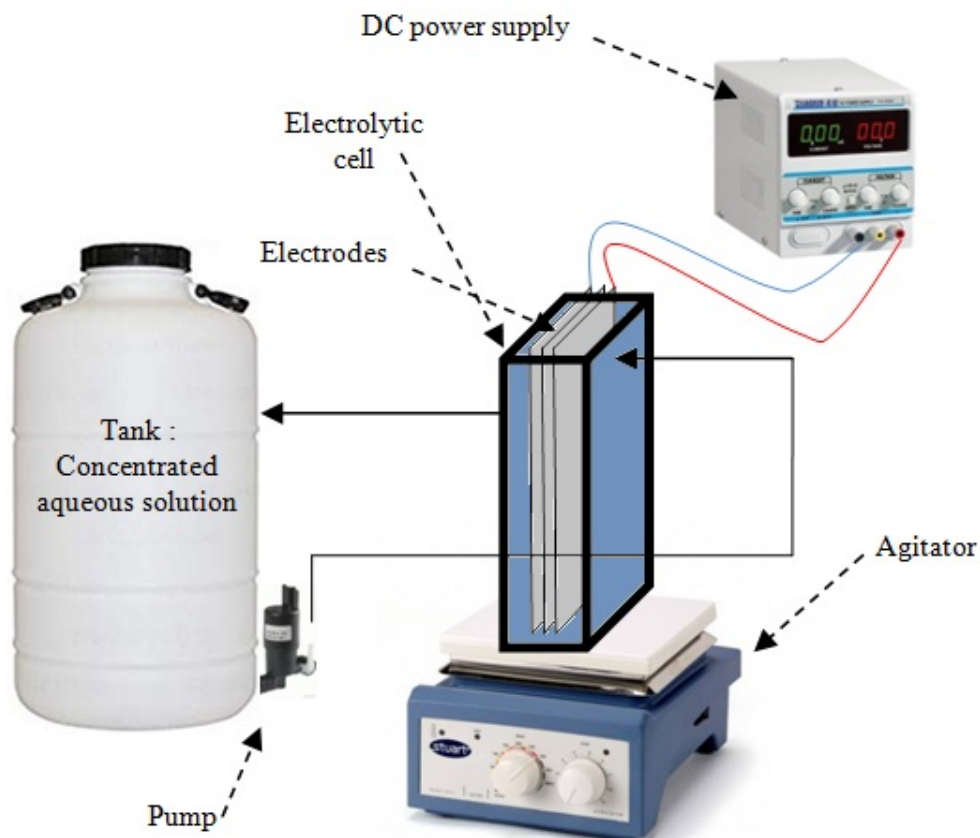


Figure 2.2 : Installation du dispositif expérimental.

### 2.3. Protocole expérimental

Nous avons préparé des solutions mères (2 g/L) : de cuivre et de nickel dans un 1 litre d'eau de robinet. En effet, pour chaque expérience, nous avons préparé 2 L de solution par dilutions à concentration initial 1g/L de NaCl.

L'ajout de NaCl joue le rôle d'un électrolyte support est un sel à un coût raisonnable, une conductivité et une solubilité élevée. Il. L'ajout de NaCl est presque sans effet sur le pH initial de la solution (*M. Bennajah, 2007*).

Au cours de l'expérience, la solution à traiter (déjà placée dans le réservoir) est pompée par un tube relié (ouverture de diamètre  $\phi = 1\text{cm}$ ) à la cellule à une hauteur de 18 cm. Après un temps de séjour, la cellule se remplit et se vide dans le réservoir. De ce moment-là se démarre l'expérience, le vidage de la cellule dans le réservoir se fait à

travers un tube par ouverture ( $\phi = 1$  cm), à une hauteur de 16 cm. Cela correspond à un volume de cellule  $V = 1,4$  L et à une surface active d'électrode de  $S = 160$  cm<sup>2</sup>.

Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Les plus communes électrodes étaient des plaques d'aluminium ou de fer (*Umran Tezcan Un, Sadettin Eren Ocal, 2015 ; Rajwant Kaur et Pooja Vatta, 2019 ; Selmane et al., 2020*). Les électrodes utilisées au cours de cette étude sont des plaques d'aluminium.

L'un des facteurs qui affectent l'efficacité du processus est l'état des électrodes, donc avant chaque test, elles doivent être nettoyées pour éviter toutes sortes d'impuretés:

Polissage à l'aide d'un papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation après chaque essai), rinçage avec l'eau de robinet; rinçage avec la solution de NaOH (10 %) et rinçage avec l'eau du robinet.

Les échantillons sont prélevés à des temps définis, 100 ml sont prélevés dans un bêcher et après 30 minutes de décantation, 10 ml de la solution sont prélevés avec une seringue.

## 2.4. Méthodes d'analyse

### 2.4.1. Mesure du pH

Le pH initial a été ajusté à trois valeurs 4, 7 et 10 avec des solutions de HCl 0.1 M et NaOH 0.1 M (*E.-S.Z. El-Ashtouky, et al., 2010*). Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

### 2.4.2. Mesure de la concentration des échantillons

La mesure de la concentration en ions métalliques en solution est réalisée par spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'absorption atomique permet de doser des éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses inorganiques.

Les annexes 1 et 2 donne les courbes d'étalonnage du  $\text{Ni}^{2+}$ , et  $\text{Cu}^{2+}$  obtenues lors de ce travail. Chacune d'elle représente l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration (C) de la solution.

## 2.5. Modélisation par méthodologie de surface de réponse (Conception Box-Behnken)

Nous avons étudié l'élimination des ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) dans une solution aqueuse par l'EC avec un réacteur à recirculation de flux en utilisant des électrodes en aluminium. Un modèle expérimental a été utilisé pour étudier les effets des différentes conditions opératoires de fonctionnement pour quatre facteurs.

Autrement, 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 des ions. Cette méthode a été appliquée pour l'optimisation de plusieurs processus physiques et chimiques (*A. Kumar et al., 2007*).

### 2.5.1. Choix des réponses et des facteurs

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

- Facteur 1: la densité de courant  $i$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ ),
- Facteur 2: la concentration initiale  $C_i$  ( $\text{mg}/\text{L}$ ),
- Facteur 3: le pH de la solution,
- Facteur 4: le temps de résidence (min),
- Facteur 5: la distance entre les électrodes  $d$  (cm),
- Facteur 6: la conductivité initiale de la solution ( $\text{mS}/\text{cm}$ ),
- Facteur 7: la nature des électrodes,
- Facteur 8: la température  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.5.2. Domaine d'étude

L'objectif principal de cette étude est conséquemment d'obtenir une grande élimination. Nous choisissons donc d'abord les facteurs conduisant à une faible concentration. Le choix des facteurs inactifs a été fait selon les résultats de la littérature et les résultats de nos expériences, soit:

- Facteur 5: la distance entre les électrodes  $d$  (cm),
- Facteur 6: la conductivité initiale de la solution (mS/cm),
- Facteur 7: la nature des électrodes,
- Facteur 8: la température  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

La conception de Box-Behnken est utilisée pour étudier et valider les paramètres du procédé de traitement affectant l'élimination des métaux lourds par EC :

- Le temps de résidence  $t$  (min) ( $X_1$ ) ;
- La densité du courant électrique ( $X_2$ ) ;
- Le pH initial ( $X_3$ ) ;
- Et la concentration initiale ( $X_4$ ),

Qui sont des paramètres « variables d'entrée ».

L'intervalle des valeurs autorisées de ces facteurs sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.

Variables Niveaux dans la conception de Box-Behnken			
Niveau codé	Faible (-1)	0 (milieu)	Elevé (+1)
( $X_1$ ) Le temps de résidence $t$ (min)	10	25	40
( $X_2$ ) Densité de courant $i$ ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	40	80	120
( $X_3$ ) Le pH initial	4	7	10
( $X_4$ ) Concentration initiale $C_i$ (mg/L)	30	60	90

Les niveaux de facteur ont été codés comme -1 (faible), 0 (point central ou milieu) et +1 (élevé). Le taux d'élimination  $Y$  (%), déduit par l'Equation (2.1), est conçu en tant que réponse du système étudié.

$$Y(\%) = \left[ \frac{[M^{2+}]_i - [M^{2+}]_f}{[M^{2+}]_i} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Où  $[M^{2+}]_i$  et  $[M^{2+}]_f$  sont la concentration des ions métalliques à l'état initial et à l'état final respectivement.

Pour cette réaction électrochimique dont le taux de réduction est  $Y$ , on utilise le modèle polynomial du second degré pour quatre facteurs l'Equation (2.2).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2 \quad (2.2)$$

Pour quantifier l'influence des variables où

$X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$  sont les variables indépendantes;

$\beta_0$  est une constante ;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  et  $\beta_4$  sont les coefficients traduisant le poids linéaire de  $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$ , respectivement;

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}$  et  $\beta_{34}$  sont les coefficients traduisant les interactions entre les variables;

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$  et  $\beta_{44}$  sont des coefficients traduisant l'influence quadratique de  $X_1, X_2, X_3$  et  $X_4$ .

La linéarisation des polynômes du second ordre a été ajustée aux données expérimentales pour obtenir les équations de régression.

## 2.6. Résultats et discussion

Les effets des variables sur l'élimination des métaux sont montrés dans les trois dimensions et les deux des parcelles de la surface de réponse d'interaction entre les quatre variables, le temps d'électrolyse, la densité de courant, le pH et la concentration initiale influençant l'élimination.

### 2.6.1. Analyse statistique

Les effets combinés du temps d'électrolyse, pH initial, densité de courant et la concentration initiale à plusieurs niveaux pour l'élimination des métaux ont été surveillés.

La conception de Box-Behnken constituée d'expériences pour l'étude des quatre facteurs qui s'expriment dans les niveaux codés et réels avec les valeurs expérimentales et prédites pour le pourcentage d'élimination des ions de métaux lourds (cuivre et nickel),  $Y(\%)$ . (Tableau 2.2).

Les résultats expérimentaux ont été analysés par la modélisation de surface de réponse en utilisant le logiciel JMP Pro 13 pour obtenir un modèle empirique pour la meilleure réponse.

Tableau 2.2 : Conception de Box-Behnken.

N. exp	Variables codés				Variables réels				Pourcentage d'élimination Y (%)			
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$t$ (min)	$i$ (A/m <sup>2</sup> )	pH <sub><i>i</i></sub>	$C_i$ (mg/L)	Cuivre		Nickel	
									Exp.	Préd.	Exp.	Préd.
1	-1	-1	0	0	10	40	7	60	72,38	67,75	58,63	62,01
2	-1	0	1	0	10	80	10	60	94,2	100,62	85,22	82,18
3	0	-1	0	-1	25	40	7	30	89,51	88,95	97,86	91,43
4	-1	0	0	1	10	80	7	90	79,92	71,13	70,86	69,63
5	1	0	0	1	40	80	7	90	96,23	95,76	98,45	99,00
6	1	0	0	-1	40	80	7	30	89,98	95,53	99,35	98,89
7	0	0	1	1	25	80	10	90	96,03	97,81	100	101,06
8	0	-1	-1	0	25	40	4	60	48,99	49,02	88,05	85,26
9	0	1	0	-1	25	120	7	30	97,42	97,15	100	101,37
10	1	0	1	0	40	80	10	60	94,41	86,91	100	97,53
11	1	1	0	0	40	120	7	60	95,68	101,72	100	96,98
12	0	0	0	0	25	80	7	60	91,25	92,63	99,49	99,43
13	0	0	-1	1	25	80	4	90	52,63	55,66	96,46	93,35
14	0	1	-1	0	25	120	4	60	93,68	88,37	100	98,40
15	0	-1	0	1	25	40	7	90	87,55	88,95	86,55	91,43
16	0	1	1	0	25	120	10	60	95,85	93,27	100	101,08
17	0	-1	1	0	25	40	10	60	95,85	98,62	95,83	95,72
18	0	0	1	-1	25	80	10	30	91,27	90,34	100	103,45
19	1	0	-1	0	40	80	4	60	94,97	90,35	97	101,33
20	1	-1	0	0	40	40	7	60	95,23	96,20	93,33	94,36
21	-1	1	0	0	10	120	7	60	92,89	93,33	77,38	76,71
22	0	0	-1	-1	25	80	4	30	77,55	75,10	97,48	96,86
23	0	1	0	1	25	120	7	90	96,87	98,52	94,32	97,13
24	-1	0	-1	0	10	80	4	60	30,5	39,80	60,3	64,06
25	-1	0	0	-1	10	80	7	30	86,09	83,32	77,88	75,64

Le graphique des valeurs expérimentales vs prédites de Y est présenté sur la Figure 2.3, le  $R^2$  et la valeur P indiquent que les données sont assez bien corrélées pour l'élimination du cuivre ( $R^2 = 0,94$ , valeur  $P = 0,0003$ ) ainsi que pour le nickel ( $R^2 = 0,95$ , valeur  $P = 0,0001$ ).

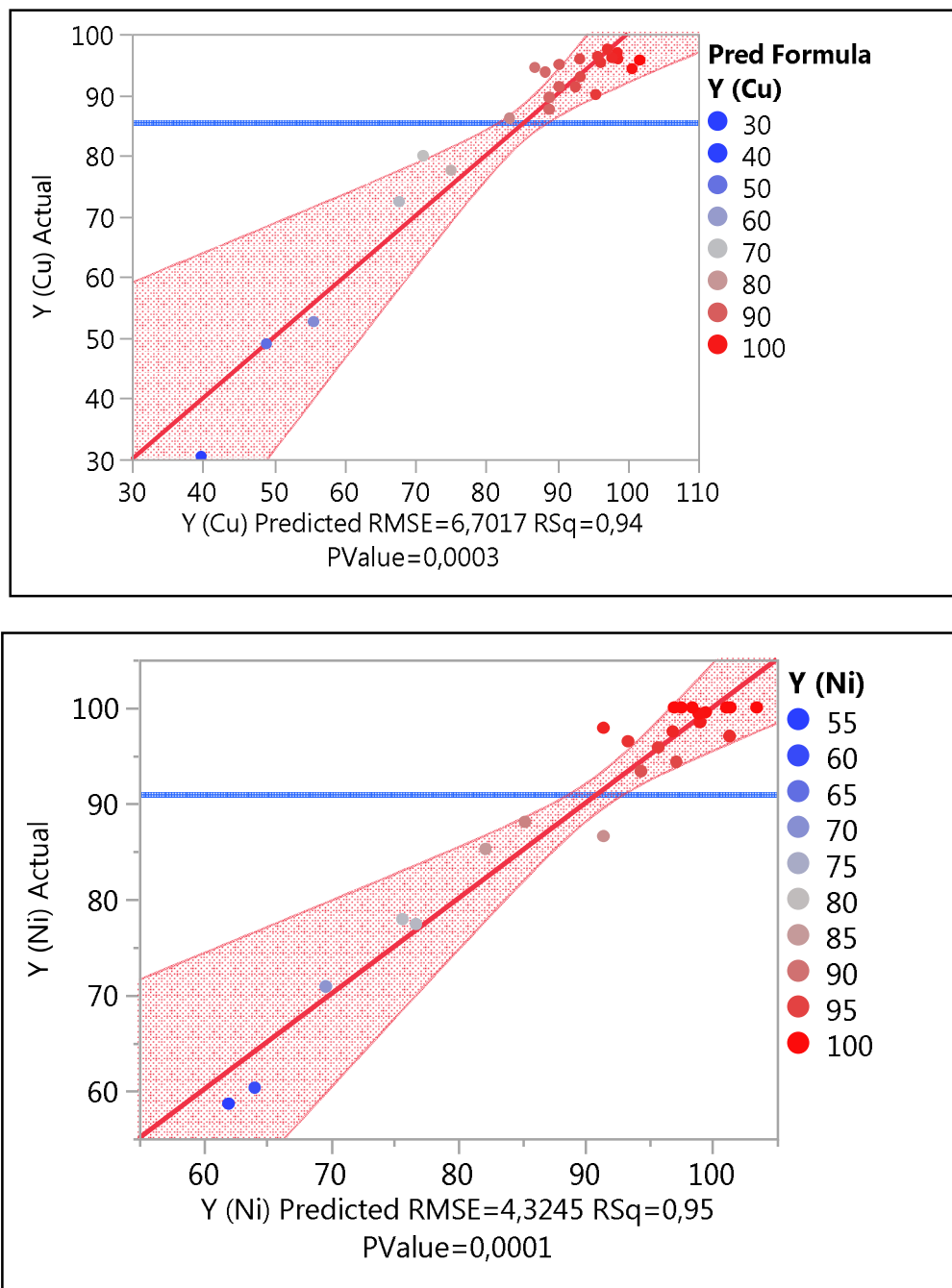


Figure 2.3 : Graphique des valeurs  $Y$  (expérimentales vs prédites)

Les valeurs des coefficients des paramètres de l'Equation 2.2 sont montrés dans le Tableau 2.3, la valeur  $P$  est utilisée comme un outil pour vérifier la signification de chaque coefficient, et à leurs interactions.

Tableau 2.3 : Résumé des effets

<b>Cuivre</b>		
Source	LogWorth	PValue
X1 (t)*X3 (pHi)	3,137	0,00073
X3 (pHi)	2,931	0,00117 ^
X1 (t)	2,129	0,00744 ^
X2 (i)*X3 (pHi)	2,065	0,00861
X3 (pHi)*X3 (pHi)	1,546	0,02844
X3 (pHi)*X4 (Ci)	1,183	0,06568
X2 (i)	0,992	0,10183 ^
X1 (t)*X2 (i)	0,782	0,16537
X2 (i)*X4 (Ci)	0,520	0,30201
X4 (Ci)	0,463	0,34459 ^
X1 (t)*X4 (Ci)	0,425	0,37594
X1 (t)*X1 (t)	0,356	0,44025
X4 (Ci)*X4 (Ci)	0,332	0,46508
X2 (i)*X2 (i)	0,035	0,92293

<b>Nickel</b>		
Source	LogWorth	PValue
X1 (t)	3,942	0,00011
X1 (t)*X1 (t)	3,262	0,00055
X1 (t)*X3 (pHi)	1,528	0,02965
X2 (i)	1,505	0,03126
X2 (i)*X2 (i)	0,866	0,13619
X1 (t)*X2 (i)	0,715	0,19273
X3 (pHi)	0,604	0,24903 ^
X2 (i)*X3 (pHi)	0,438	0,36459
X1 (t)*X4 (Ci)	0,305	0,49536
X2 (i)*X4 (Ci)	0,111	0,77419
X4 (Ci)*X4 (Ci)	0,092	0,80988
X3 (pHi)*X4 (Ci)	0,048	0,89632
X4 (Ci)	0,025	0,94318 ^
X3 (pHi)*X3 (pHi)	0,018	0,95830

La valeur  $P$  de l'effet d'interaction entre les deux facteurs X1 (t) et X3 (pH), pour le cuivre et l'effet de X1 (t) pour le nickel, est inférieure à l'autre facteur, qui indique la forte influence sur le processus d'électrocoagulation, puis vient après l'influence de X3 (pH), pour le cuivre, puis vient l'effet quadratique (X1(t) \* X1(t)) pour le nickel, et ainsi de suite, comme indiqué dans le Tableau 2.3.

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 2.2, ont été calculées et testées pour leur importance et sont répertoriés dans le Tableau 2.4. Les valeurs de  $\text{Prob}>|t|$  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.

Tableau 2.4 : Estimations des paramètres

### Cuivre

Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	-117,5649	60,30607	-1,95	0,0798
X1 (t)	4,0902612	1,223071	3,34	0,0074*
X2 (i)	0,8763725	0,48651	1,80	0,1018
X3 (pHi)	32,645362	7,281917	4,48	0,0012*
X4 (Ci)	-0,648046	0,653262	-0,99	0,3446
X1 (t)*X2 (i)	-0,008358	0,005585	-1,50	0,1654
X1 (t)*X3 (pHi)	-0,357	0,074464	-4,79	0,0007*
X2 (i)*X3 (pHi)	-0,099122	0,030427	-3,26	0,0086*
X1 (t)*X4 (Ci)	0,0069	0,007446	0,93	0,3759
X2 (i)*X4 (Ci)	0,0030659	0,002817	1,09	0,3020
X3 (pHi)*X4 (Ci)	0,0747411	0,03617	2,07	0,0657
X1 (t)*X1 (t)	-0,014452	0,017982	-0,80	0,4403
X2 (i)*X2 (i)	0,0002308	0,002326	0,10	0,9229
X3 (pHi)*X3 (pHi)	-1,106597	0,43249	-2,56	0,0284*
X4 (Ci)*X4 (Ci)	-0,003272	0,004308	-0,76	0,4651

### Nickel

Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	-29,47032	38,91432	-0,76	0,4663
X1 (t)	4,8222413	0,789224	6,11	0,0001*
X2 (i)	0,785948	0,313935	2,50	0,0313*
X3 (pHi)	5,7511767	4,698878	1,22	0,2490
X4 (Ci)	-0,030809	0,421537	-0,07	0,9432
X1 (t)*X2 (i)	-0,005033	0,003604	-1,40	0,1927
X1 (t)*X3 (pHi)	-0,121778	0,04805	-2,53	0,0296*
X2 (i)*X3 (pHi)	-0,018649	0,019634	-0,95	0,3646
X1 (t)*X4 (Ci)	0,0034	0,004805	0,71	0,4954
X2 (i)*X4 (Ci)	-0,000536	0,001818	-0,29	0,7742
X3 (pHi)*X4 (Ci)	0,0031197	0,02334	0,13	0,8963
X1 (t)*X1 (t)	-0,057883	0,011603	-4,99	0,0005*
X2 (i)*X2 (i)	-0,002432	0,001501	-1,62	0,1362
X3 (pHi)*X3 (pHi)	-0,014961	0,279077	-0,05	0,9583
X4 (Ci)*X4 (Ci)	-0,000687	0,00278	-0,25	0,8099

On peut observer sur le Tableau 2.4, la marque étoile sur les valeurs de Prob>|t| indiquant l'intensité de la signification des coefficients.

L'expression mathématique de la relation de l'élimination des ions métalliques avec les quatre variables ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$ ) est indiquée ci-dessous en termes de facteurs réels. L'équation (2.3) et (2.4) permet de prédire le taux d'élimination:

$$\begin{aligned}
 Y(\%)(Cu) = & -117,5648 + 4,0902X_1 + 0,8763X_2 + 32,6453X_3 - 0,6480X_4 - \\
 & 0,0083X_1X_2 - 0,3569X_1X_3 + 0,0069X_1X_4 - 0,0991X_2X_3 + 0,0030X_2X_4 + \\
 & 0,0747X_3X_4 - 0,0144X_1^2 + 0,0023X_2^2 - 1,1066X_3^2 - 0,0032X_4^2 \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y(\%)(Ni) = & -29,4703 + 4,8222X_1 + 0,7859X_2 + 5,7511X_3 - 0,0308 X_4 - 0,0050X_1X_2 - \\
 & 0,1217X_1X_3 + 0,0034X_1X_4 - 0,0186X_2X_3 - 0,0005X_2X_4 + 0,0031 X_3X_4 - \\
 & 0,0578X_1^2 - 0,0024X_2^2 - 0,0149X_3^2 - 0,0006X_4^2 \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

La bonne corrélation entre les valeurs mesurées par ces modèles confirme la qualité de ces modèles. En outre, les modèles donnent une valeur de  $R^2 = 0,94$  pour le l'élimination de cuivre et  $R^2 = 0.95$  pour l'élimination de nickel. Ces valeurs confirment que les équations de ces modèles sont fiables. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs.

La signification statistique de la relation a été testée 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 (Khatibikamala et al., 2010). Le Tableau 2.5 montre les résultats d'analyse de la variance pour la réponse  $Y(\%)$ . 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.

Tableau 2.5 : Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse (ANOVA).

**Cuivre**

Analysis of Variance				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	6639,0118	474,215	10,5585
Error	10	449,1329	44,913	<b>Prob &gt; F</b>
C. Total	24	7088,1447		0,0003*

**Nickel**

Analysis of Variance				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	3587,4000	256,243	13,7019
Error	10	187,0130	18,701	<b>Prob &gt; F</b>
C. Total	24	3774,4131		0,0001*

\* Haute intensité de la validité du modèle

L'analyse de la variance de ces réponses (Tableau 2.5) a montré que le modèle est hautement important. Cette importance ressort de la valeur de probabilité ( $\text{prob}>F$ ) (0,0003) et (0.0001) (La probabilité est le  $P_{\text{value}}$ ). La faible valeur de probabilité ( $<0.001$ ), indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif (Phadke, 1989).

### 2.6.2. L'effet de temps d'électrolyse et le pH

Lors d'un processus EC idéal, la quantité de coagulant dosé dans la solution est proportionnelle au temps de la réaction et le courant. En effet, pour un flux de courant électrique particulier dans une cellule électrolytique, la masse d'aluminium théoriquement dissoute de l'anode sacrificielle peut être quantifiée par la loi de Faraday.

La valeur du pH de la solution a un grand rôle dans l'influence du processus EC, et cela est dû au rôle important qu'elle joue dans la formation de composés monomériques d'hydroxyde d'aluminium, et son effet sur la précipitation des ions métalliques. L'effet de temps d'électrolyse et le pH est bien montré par les figures 2.4 et 2.5.

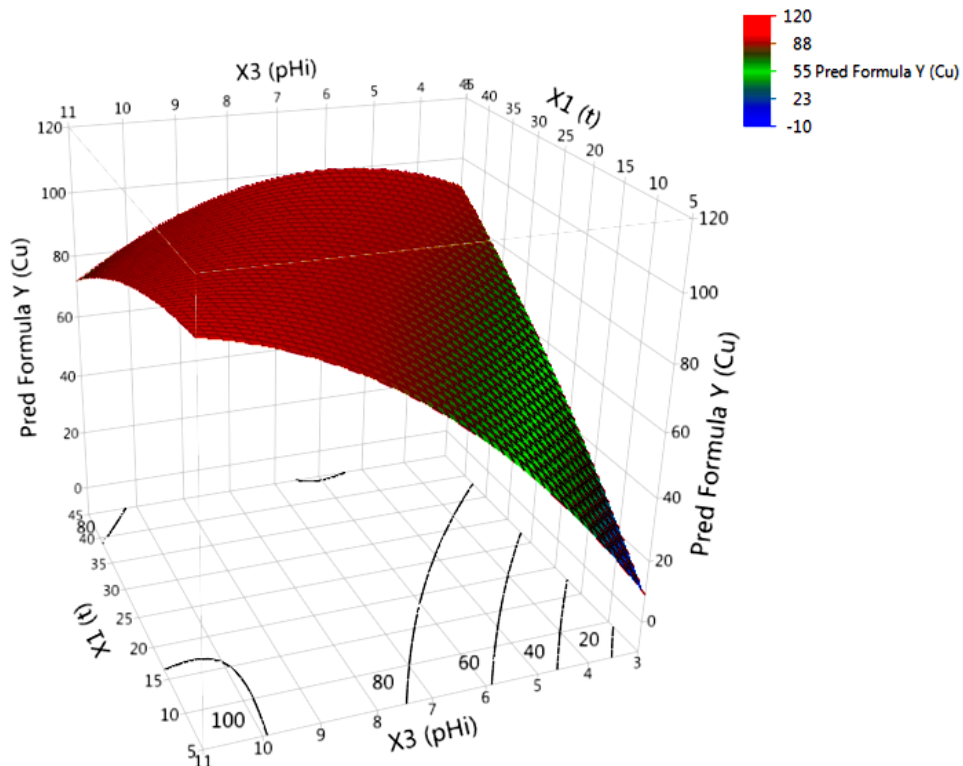
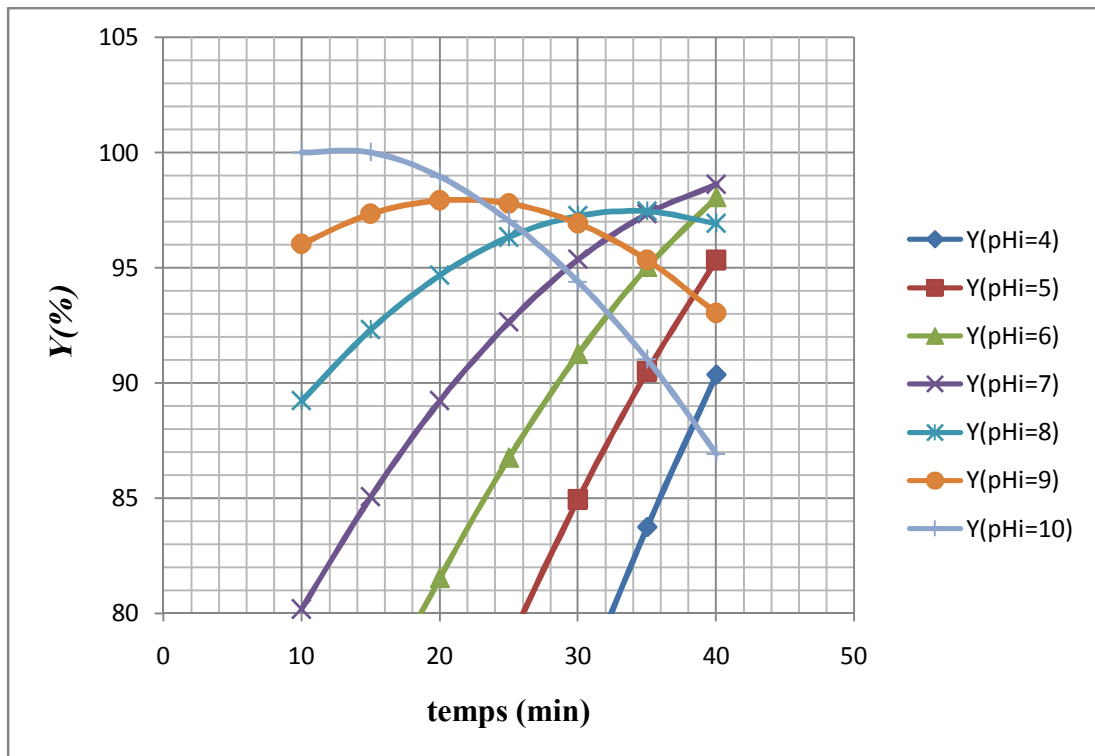


Figure 2.4 : Effet de temps d'électrolyse sur le pourcentage d'élimination (Cuivre,  $i=80\text{A/m}^2$ ,  $C_i=60\text{ mg/l}$ )

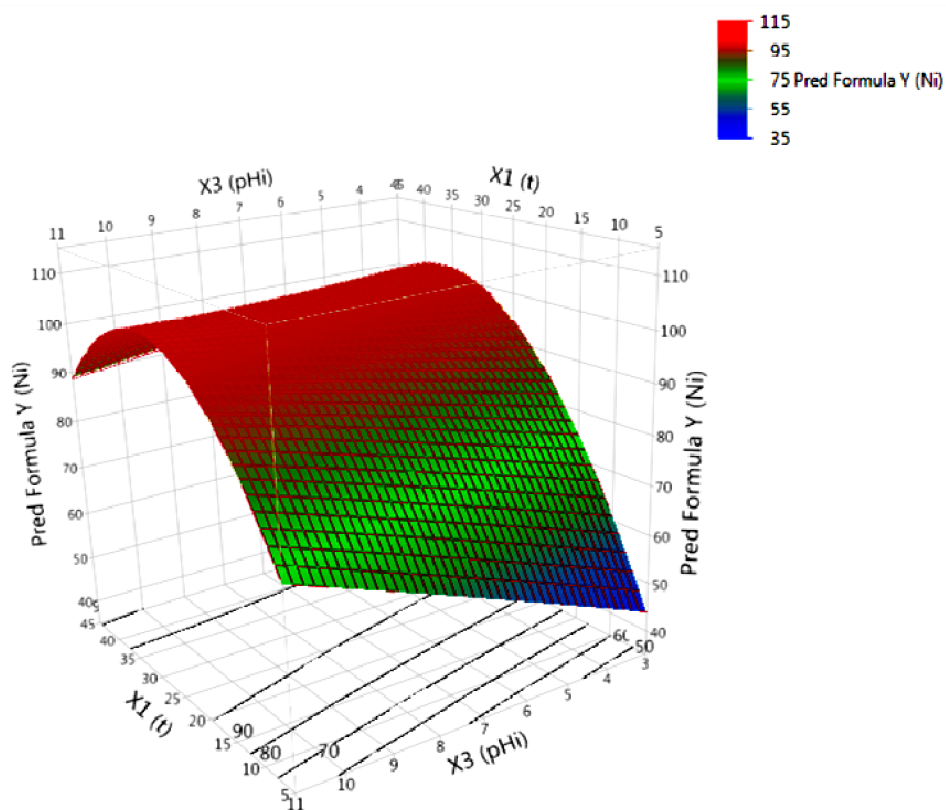
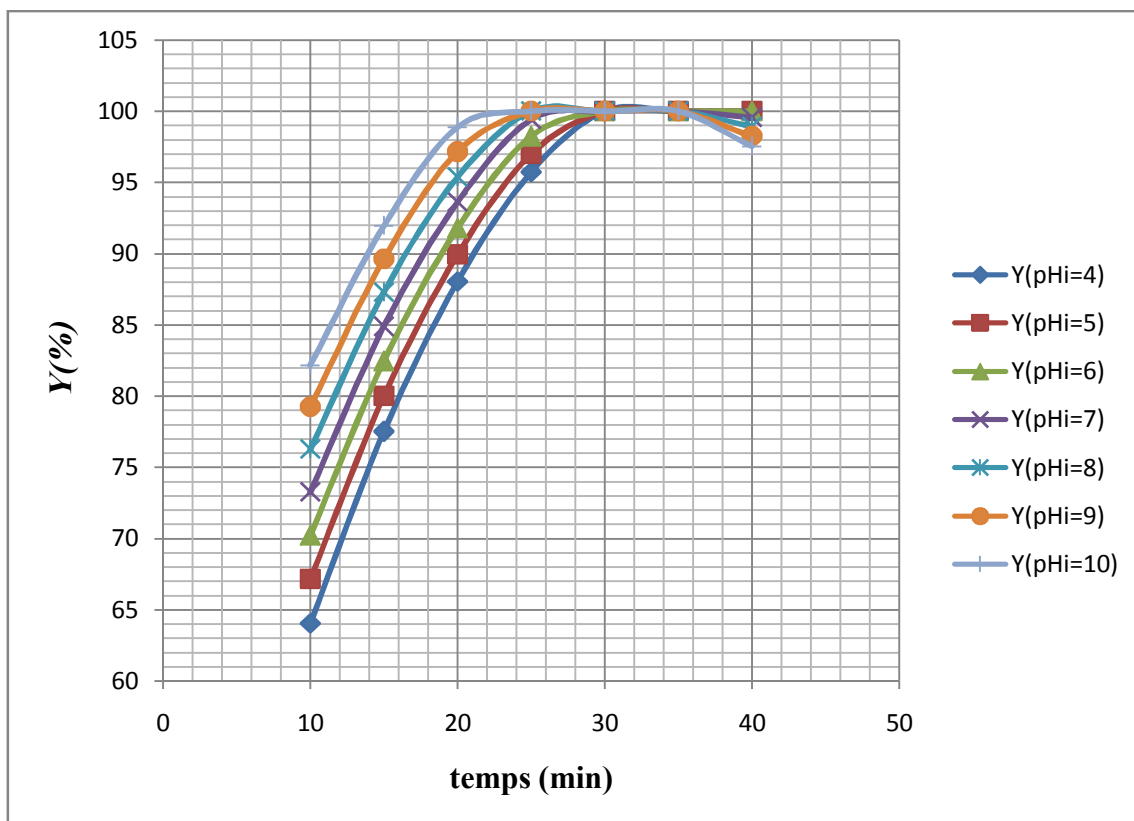
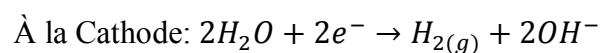
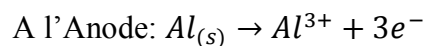


Figure 2.5 : Effet de temps d'électrolyse sur le pourcentage d'élimination (Nickel,  $i=80\text{A/m}^2$ ,  $C_i=60\text{ mg/l}$ )

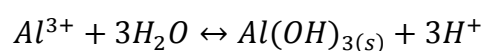
Comme le montre la courbe de la Figure 2.4, avec l'augmentation du temps et de la valeur initiale de pH, le pourcentage d'élimination du cuivre augmente. Avec les valeurs de pH 4, 5, 6, 7 et 8 nous avons atteint 98,59 % d'élimination à 40 min de temps d'électrolyse, et avec le pH 9 et 10 le taux d'élimination diminue avec le temps, et à pH 10 on obtient 100 % de taux d'élimination à 10 min de temps.

Comme le montre la courbe (Figure 2.5), avec l'augmentation du temps et de la valeur initiale de pH, le pourcentage d'élimination du nickel augmente. Avec les valeurs de pH 4, 5, 6 et 7 nous avons atteint 100% d'élimination à 30 min de temps d'électrolyse jusqu'à 40 min, et avec le pH 8, 9 et 10 le taux d'élimination atteint 100 % avec 25 min de temps et on peut observer dans ce cas-là une diminution faible du taux d'élimination à 40 min de temps.

Il est intéressant de noter qu'en raison du processus d'électrolyse, la valeur du pH de la solution dans le réacteur EC augmente avec le début du processus, résultat similaire aux travaux de *Kumarasinghe (Kumarasinghe et al. 2009)*. Les réactions aux électrodes lors de l'utilisation d'aluminium sont:



La quantité générée d'ions  $\text{Al}^{3+}$  augmente au fur et à mesure, qui à leur tour entre dans une réaction avec  $\text{OH}^{-}$  pour former diverses espèces monomères telles que  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ , et espèces polymériques telles que  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ , qui se transforment finalement en insoluble amorphe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  grâce à une cinétique complexe de polymérisation/précipitation (*Tchamango et al., 2020*), selon la réaction :



L'hydroxyde amphotère  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , est responsable de la formation des floes (Aityoub et al., 2020).

Comme pour les valeurs initiales du  $\text{pH} > 7$  et après à un certain temps, le pourcentage d'élimination diminue, cet effet est plus élevé pour le cuivre par rapport au nickel. Le pourcentage d'élimination est élevé au début du processus, cela peut être attribué à la précipitation d'ions métalliques dès le début du processus. Et lors du processus, les ions  $\text{OH}^-$  sont consommés par  $\text{Al}^{3+}$ , ce qui peut à son tour être attribué à la dissolution des ions cuivre en raison de l'effet de la valeur du pH sur sa précipitation.

Le processus EC présente une certaine capacité tampon en raison de l'équilibre entre la production et la consommation d' $\text{OH}^-$ , ce qui empêche un changement important de pH. Le pH tampon semble juste au-dessus de 7. (Chen, 2004 ; Merzouket al., 2009 ; Aityoub et al., 2020).

L'augmentation de l'activité était perceptible et augmentait significativement la valeur du pH de 4 à 7 (Heidmann et Calmano, 2010) et de 7 à 10 on note une légère augmentation de l'activité. Ceci est dû au fait que la valeur de pH environ 7 est optimale pour la formation des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Yilmaz et al., 2007 ; Dermentzis, et al., 2016), qui joue le rôle d'un adsorbant des métaux (D. Bhagawan et al., 2014), et l'augmentation de la valeur du pH augmente les précipitations des métaux, résultat similaire aux travaux de Kabdas (Kabdas et al., 2009).

### 2.6.3. L'effet de la densité de courant

Il a été établi que la densité de courant appliqué a une influence sur la performance du processus EC via le taux de dosage du coagulant.

L'effet de la densité de courant est illustré par les figures 2.6 et 2.7.

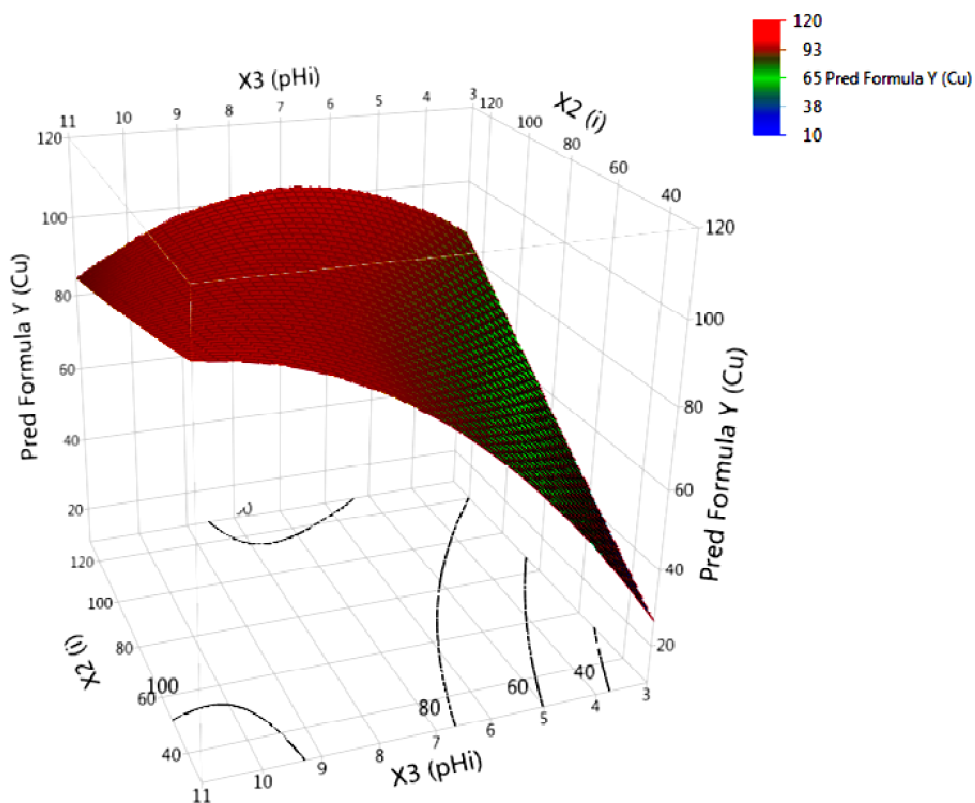
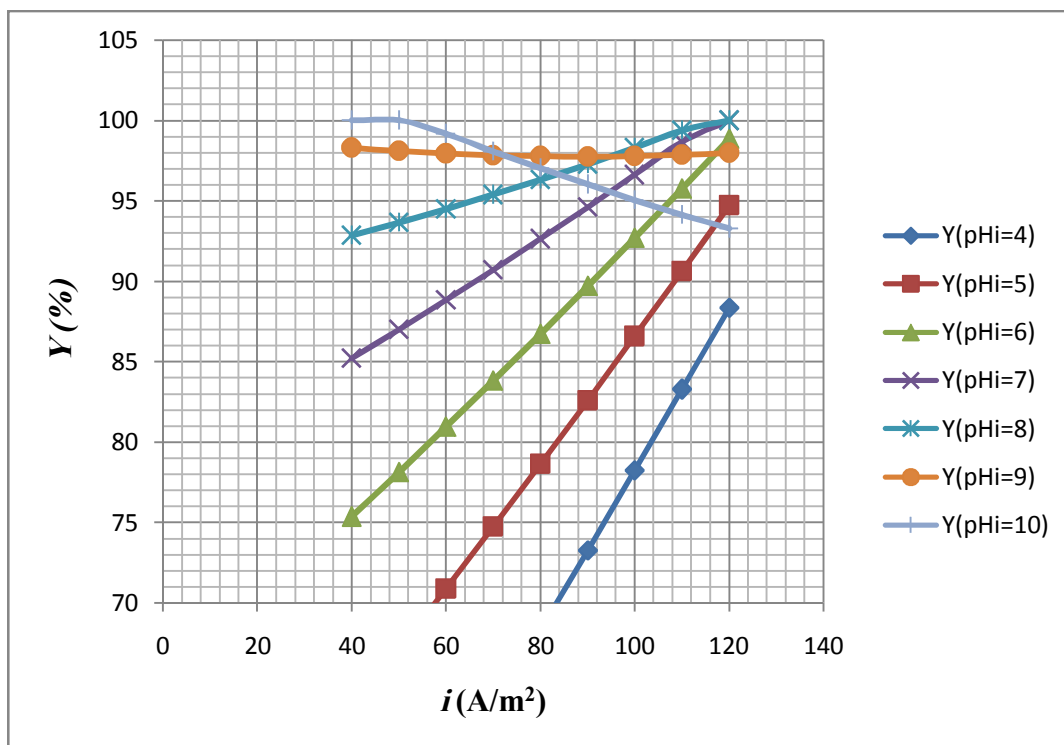


Figure 2.6 : Effet de densité de courant sur le pourcentage d'élimination (Cuivre,  $t = 25$  min,  $C_i = 60$  mg/l)

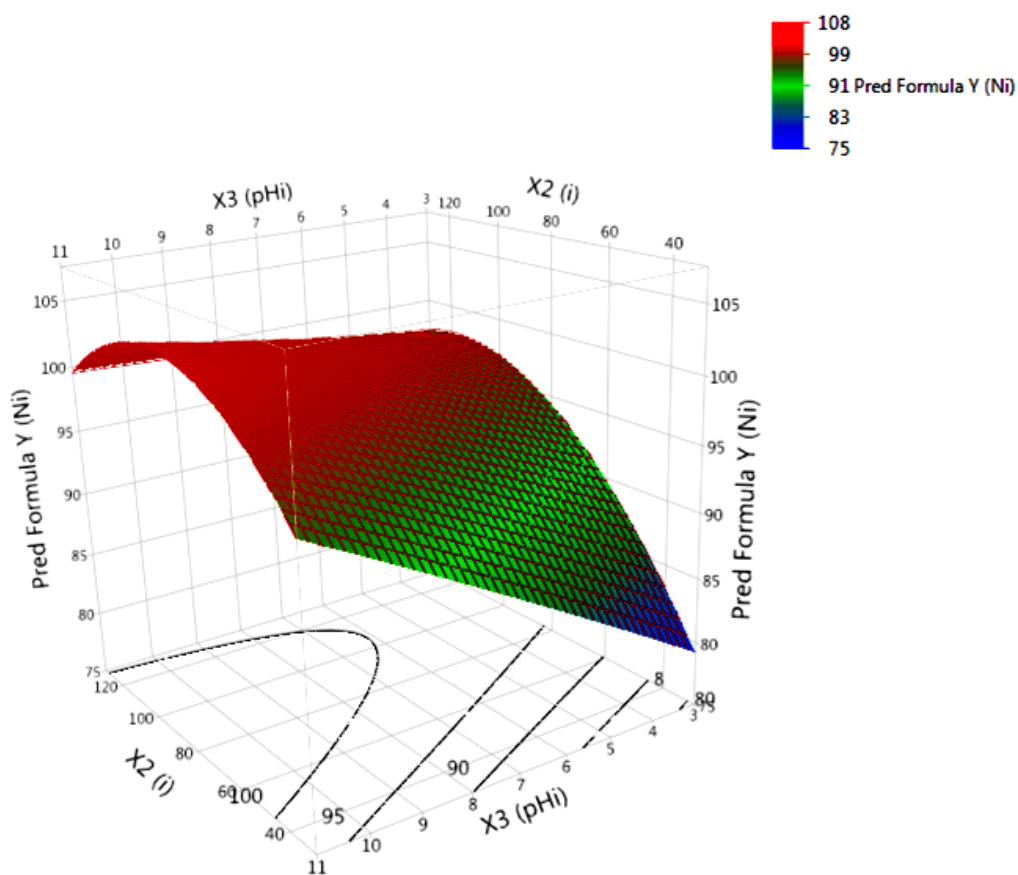
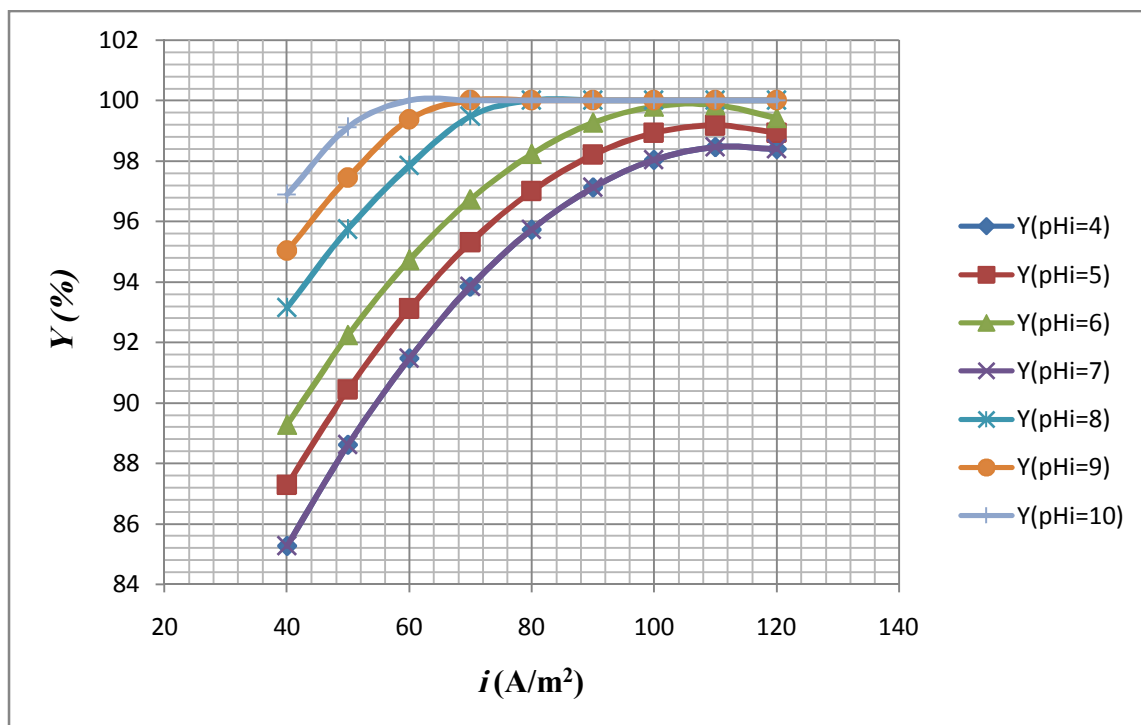


Figure 2.7 : Eeffet de densité de courant sur le pourcentage d'élimination (Nickel,  $t = 25$  min,  $C_i = 60$  mg/l).

Comme le montre la courbe de la Figure 2.6, avec l'augmentation de la densité de courant et de la valeur initiale de pH entre 4 et 8, le pourcentage d'élimination du cuivre augmente. Avec les valeurs de pH 7 et 8 nous avons atteint 100 % d'élimination à  $120 \text{ A/m}^2$ , et avec le pH 9 et 10 le taux d'élimination diminue avec le temps et au pH 10 on obtient 100 % de taux d'élimination avec  $40 \text{ A/m}^2$ .

Et pour le Nickel (Figure 2.7), on observe que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la densité de courant et de la valeur initiale de pH sans aucune exception où nous avons atteint 100 % d'élimination à 60, 70 et  $80 \text{ A/m}^2$  pour le pH 10, 9, 8 respectivement.

L'efficacité d'élimination du cuivre et du nickel augmente avec l'augmentation de la densité de courant (*Dermentzis, et al., 2016*) légèrement supérieur pour le cuivre que pour le nickel. L'élimination accrue est due à une augmentation de flux d'ions hydroxydes d'Al nécessaires pour former le coagulant (*Al-Shannag et al., 2015*).

#### 2.6.4. L'effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale est étudié et les résultats sont illustrés par les figures 2.8 et 2.9.

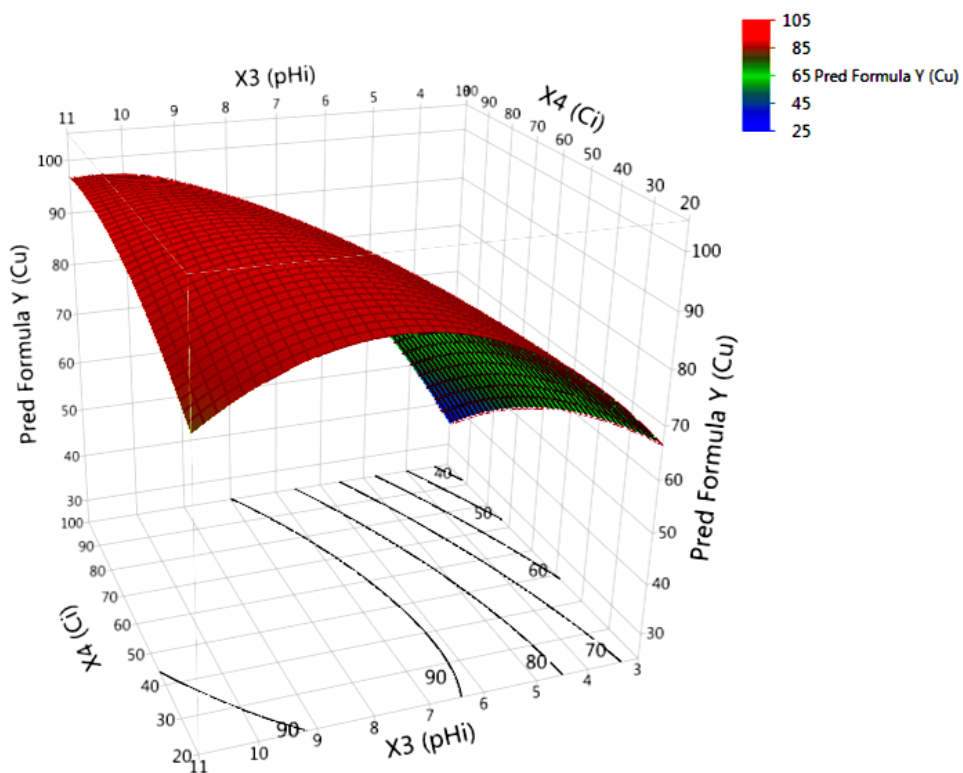
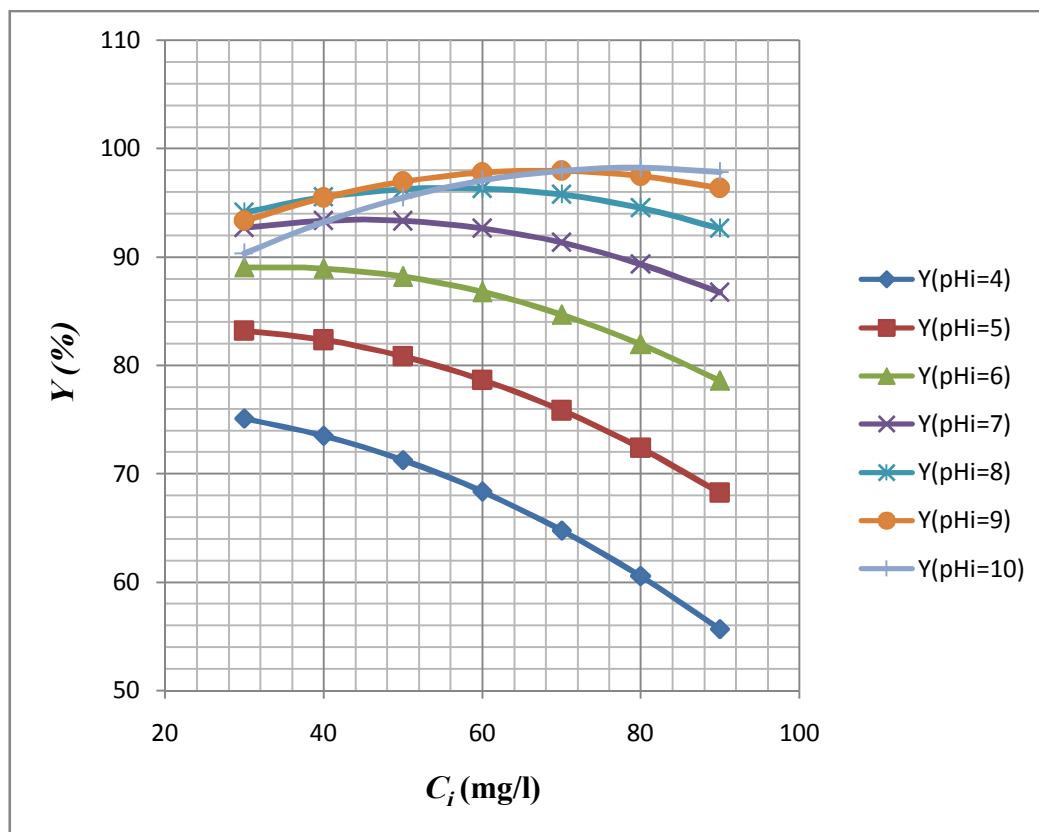


Figure 2.8 : Effet de concentration initial sur le pourcentage d'élimination (Cuivre,  $t = 25$  min,  $i = 80 \text{ A/m}^2$ ).

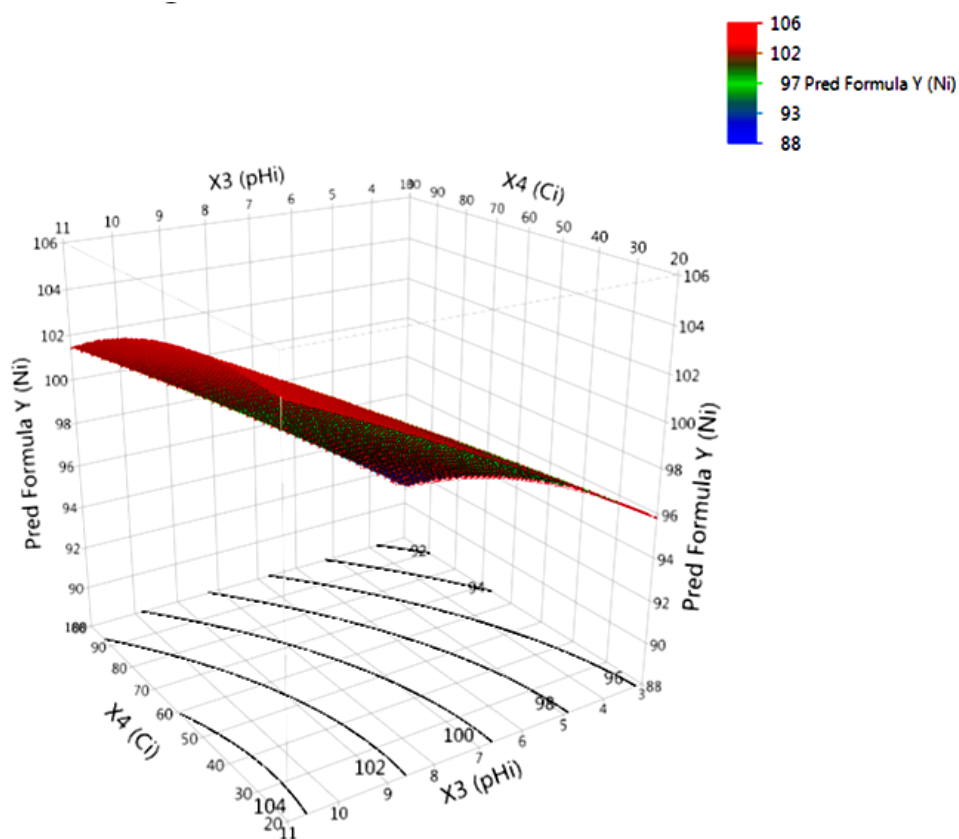
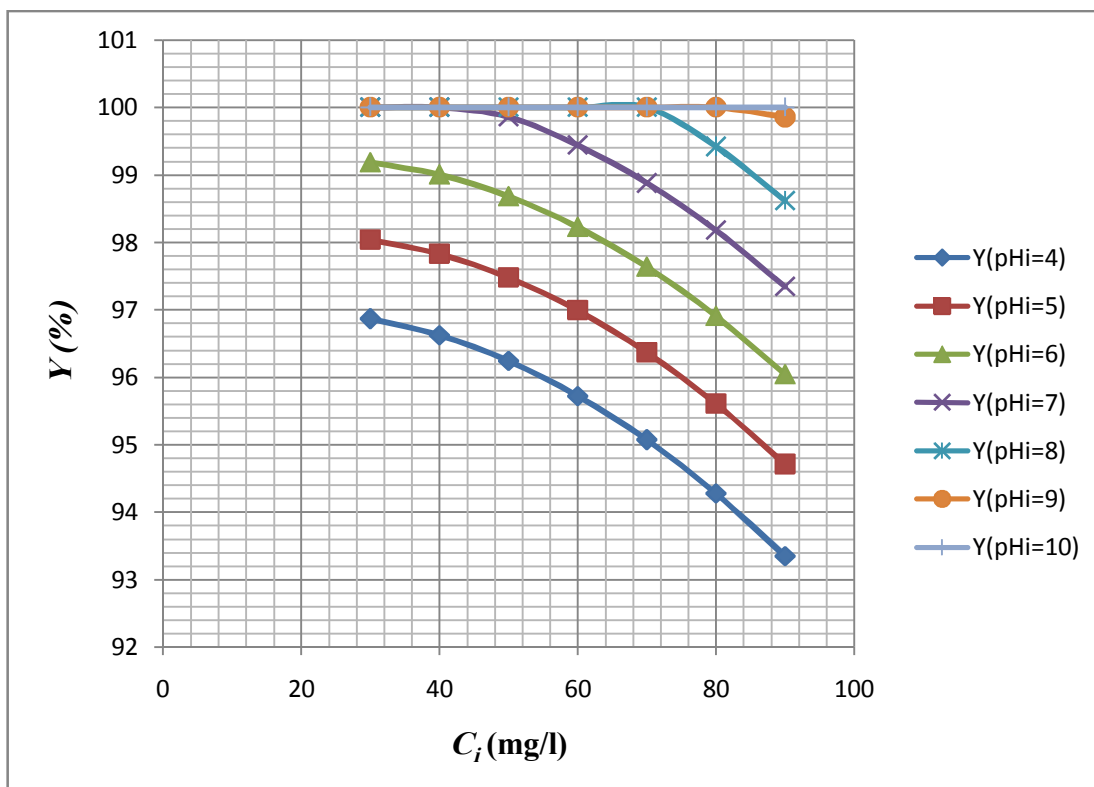


Figure 2.9 : Effet de concentration initial sur le pourcentage d'élimination (Nickel,  $t = 25$  min,  $i = 80 \text{ A/m}^2$ ).

La courbe de la Figure 2.9, montre que lorsque la concentration initiale de cuivre augmente, l'efficacité d'élimination diminue à  $\text{pH} < 8$ , et pour les  $\text{pH} > 8$  il n'y a presque aucun effet de l'augmentation de la concentration initiale sur le taux d'élimination.

Nous remarquons pour les courbes de la Figure 2.9, l'augmentation de la concentration initiale de Nickel diminue l'efficacité de l'élimination, similaire résultat trouvé par Nwabanne (*Nwabanne et al., 2018*) pour l'élimination de cuivre, nickel et chrome et les travaux de *Rajwant Kaur et Pooja Vatta (Rajwant Kaur et Pooja Vatta, 2019)* pour l'élimination de l'arsenic et chrome, Où nous avons trouvé 100% d'élimination à  $\text{pH} > 7$ .

Cela peut être dû au fait qu'à un temps,  $\text{pH}$  et une densité de courant constant, le changement de la production de coagulant et du gaz  $\text{H}_2$  n'a aucune relation avec le changement de concentration initiale de la solution. La capacité d'adsorption du  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est consommée due au l'augmentation de concentration initiale de la solution (*El-Ashtoukhy et al., 2010*).

## 2.7. Modélisation d'EC à travers la cinétique et les isothermes d'adsorption

Le polluant est généralement adsorbé à la surface des floes générés électrochimiquement. L'élimination des polluants est similaire à l'adsorption conventionnelle à l'exception de la génération de coagulants ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

Les équations du modèle ont été dérivées sur la base d'hypothèse suivante:

L'espèce  $\text{Al}^{3+}$  produite dans la cellule est entièrement convertie à l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dans le réacteur sous conditions physico-chimiques du processus (*Carmona et al., 2006*).

$\text{Al}(\text{OH})_3$  est la principale espèce pour la valeur de  $\text{pH}$  proche de 7, selon le diagramme de zone prédominante pour l'hydroxyde d'aluminium (*Holt et al., 2002 ; Yilmaz et al., 2007*),

En tenant compte de cette hypothèse, on peut calculer la masse  $m$  de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , par la loi de Faraday selon l'équation (2.5):

$$m_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \frac{tIM_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{nF} \quad (2.5)$$

Où :  $m$  et  $M$  sont la masse initiale et la masse molaire de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , respectivement,  $t$  est le temps d'électrolyse (min),  $I$  est l'intensité de courant (A).

La quantité adsorbée  $q_e$  est déduite comme suit, équation (2.6) (*Essadki et al., 2010 ; Chithraet Balasubramanian, 2010*) :

$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{m_{\text{Al}(\text{OH})_3}} \quad (2.6)$$

Où :

- $q_e$  : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mg/g).
- $C_e$  : Concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse en (mg/L).
- $V$  : Volume de la solution (L).
- $m_{\text{Al}(\text{OH})_3}$  : Masse d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  en (g).

### 2.7.1. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont développés afin de mettre en évidence les paramètres intrinsèques des cinétiques d'adsorption. L'adsorption des métaux peut être modélisée en utilisant les équations du pseudo-premier ordre (Éq. 2.7) de Lagergren 1898 (*Ho et McKay, 1998*) et du pseudo-second ordre (Éq. 2.9) (*Ho et McKay, 1998; McKay, 2000*).

#### a) Equation de la cinétique de pseudo premier ordre

La cinétique d'adsorption peut être écrite par l'équation de Lagergren suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  se rapportent à la quantité adsorbée à l'équilibre et à tout moment  $t$ , respectivement, et  $k_1$  renvoie la constante d'équilibre. L'intégration de l'Equation (2.7) avec les conditions aux limites  $t=0$  à  $t$  et  $q_t=0$  à  $q_t$ , donne l'Equation (2.8) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

Pour confirmer l'applicabilité de l'équation de pseudo premier ordre, nous traçons le graphe qui donne  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . La capacité d'adsorption d'équilibre,  $q_e$ , est nécessaire pour s'adapter aux données. Pour cette raison, il est nécessaire d'obtenir la capacité d'adsorption de l'équilibre réel,  $q_e$ , par l'extrapolation des données expérimentales à  $t = \infty$ . Il a été trouvé que les valeurs de  $q_e$  calculées ne sont pas compatibles avec les valeurs expérimentales donc l'adsorption n'obéit pas à la cinétique du premier ordre (Khatibikamal et al., 2010 ; Subramanyan et al., 2008).

b) Equation de cinétique de pseudo deuxième ordre

L'équation du modèle pseudo deuxième ordre est donnée par l'équation (2.9) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption.

L'intégration de l'Equation (2.9) pour les conditions aux limites  $t=0$  à  $t$ , et  $q_t=0$  à  $q_t$ , donne l'équation (2.10) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10)$$

Pour confirmer l'applicabilité de l'équation de pseudo deuxième ordre, nous traçons le graphe qui donne  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Les valeurs des coefficients du modèle et le coefficient de corrélation obtenues sont montrées dans la Fig. 2.10 et Fig. 2.11 pour le cuivre et nickel respectivement.

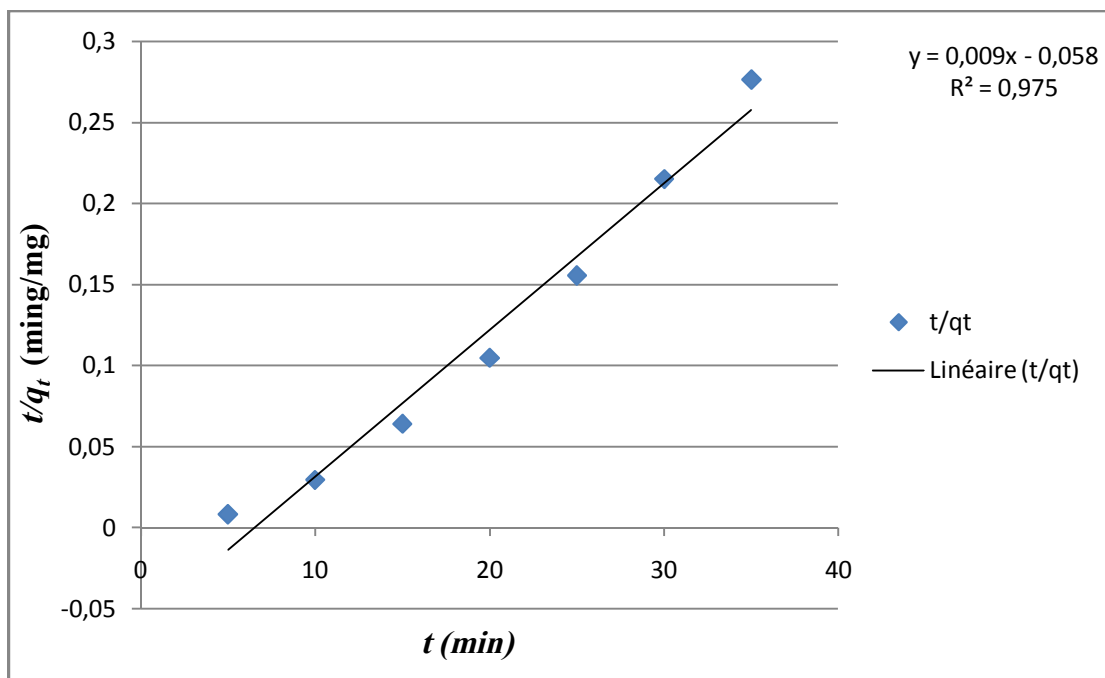


Figure 2.10 :  $t/q_t$  en fonction de  $t$  pour le Cuivre ( $i=40 \text{ A/m}^2$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60 \text{ mg/L}$ ).

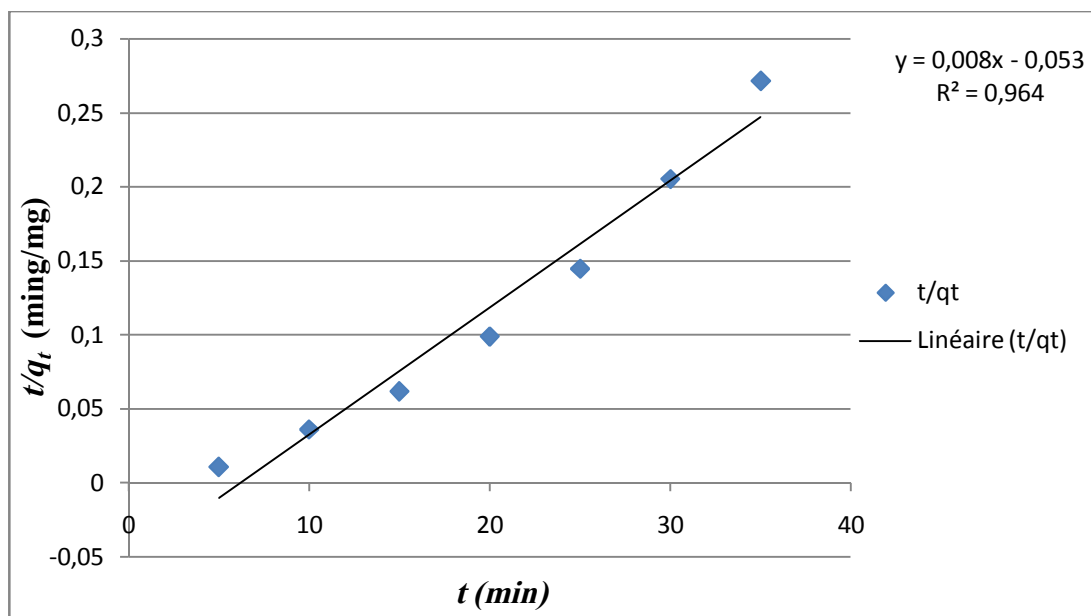


Figure 2.11 :  $t/q_t$  en fonction de  $t$  pour le Nickel ( $i=40 \text{ A/m}^2$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60 \text{ mg/L}$ ).

D'après la linéarisation obtenue dans les Figures 2.11 et 2.12, les valeurs de  $q_e = 111,11 \text{ mg/g}$  et  $125 \text{ mg/g}$  pour le cuivre et le nickel respectivement, et un bon coefficient de corrélation  $R^2 = 0,97$  et  $0,96$  pour le cuivre et le nickel respectivement.

Nous pouvons déduire que l'adsorption suit la cinétique de pseudo deuxième ordre, ces résultats sont similaires à ceux trouvés par *Shannag (Al-Shanna et al., 2015)*.

### 2.7.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes expérimentales constituent un outil utile pour décrire la capacité d'adsorption d'un adsorbant spécifique. De nombreux modèles théoriques ont été développés en littérature afin de décrire les données expérimentales correspondant aux isothermes d'adsorption, mais deux d'entre eux sont principalement utilisés pour décrire l'adsorption en phase liquide: modèle de Langmuir, celui-ci est applicable pour les modèles monocouches, en supposant que tous les sites actifs du solide ont la même affinité pour le soluté étudié (*Chern et Chien, 2002; Langmuir, 1915*), et le modèle de Freundlich qui est un modèle de couches consécutives avec des sites de sorption illimités (*Chern et Chien, 2002; Freundlich et Heller, 1939*).

Les équations mathématiques (2.11) et (2.12) de ces modèles d'isothermes sont résumées ci-dessous (*Castañeda-Díaz et al., 2017*).

a) *Le modèle de Langmuir :*

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (2.11)$$

b) *Le Modèle de Freundlich :*

$$q_e = k_F C_e^{1/p} \quad (2.12)$$

Où :

- $K_L$  : Constante qui décrit l'énergie d'adsorption. 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).
- $K_F$  et  $p$  sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

Les données expérimentales ont été confrontées aux deux modèles résumés par les équations (2.11) et (2.12). Pour les isothermes de Langmuir et Freundlich, les paramètres inconnus peuvent être déduits d'une régression linéaire après transformation d'Equations (2.11) et (2.12) sous des formes linéaires en équations (2.13) et (2.14).

Le modèle linéaire de Langmuir est exprimé par l'Equation (2.13) :

$$\frac{1}{q_e} = + \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{1}{q_{max}C_e} \quad (2.13)$$

$(1/q_e)$  est tracé en fonction de  $(1/C_e)$  présentée par les Figures 2.12 et 2.13.

La linéarisation du modèle de Freundlich est exprimée par l'Equation (2.14) :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{p} \ln C_e \quad (2.14)$$

$(\ln q_e)$  est tracé en fonction de  $(\ln C_e)$ , qui est présentée par les Figures 2.14 et 2.15.

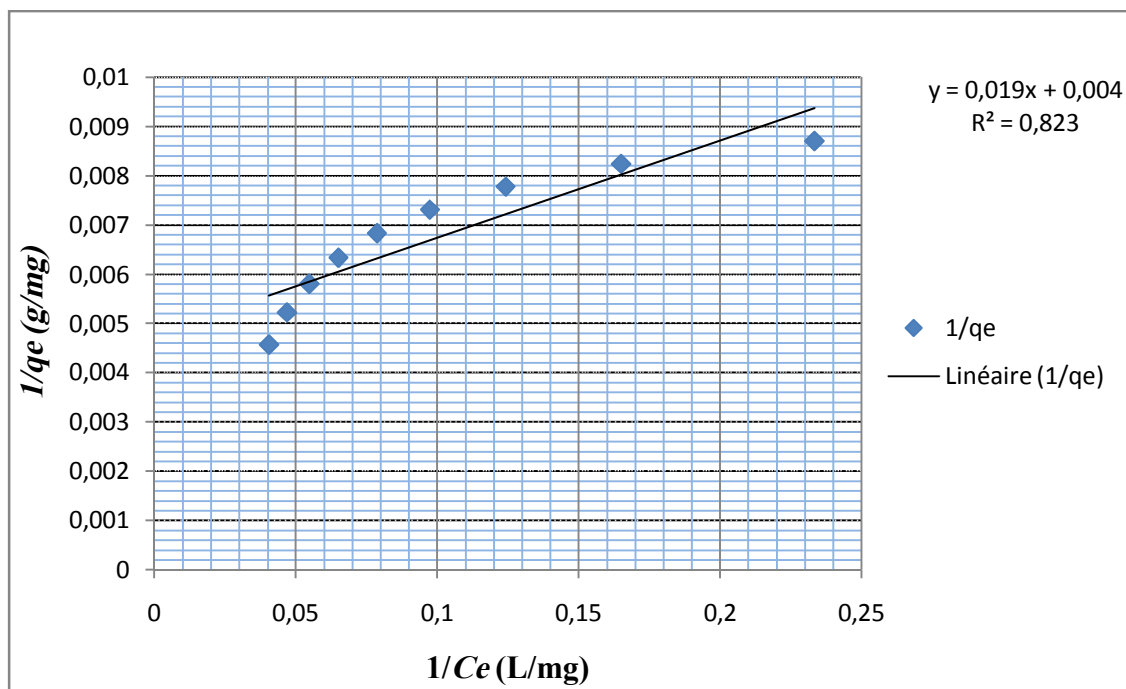


Figure 2.12 :  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (Cuivre,  $t = 10$  min,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60$  mg/L).

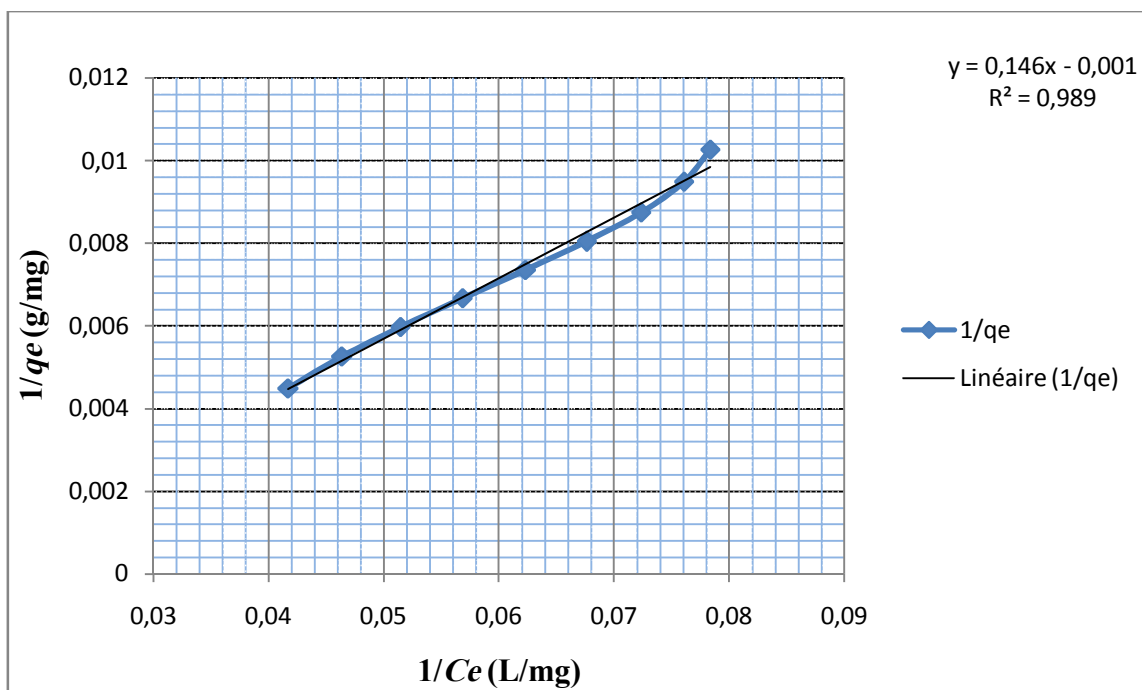


Figure 2.13 :  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (Nickel,  $t = 10$  min,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60$  mg/L).

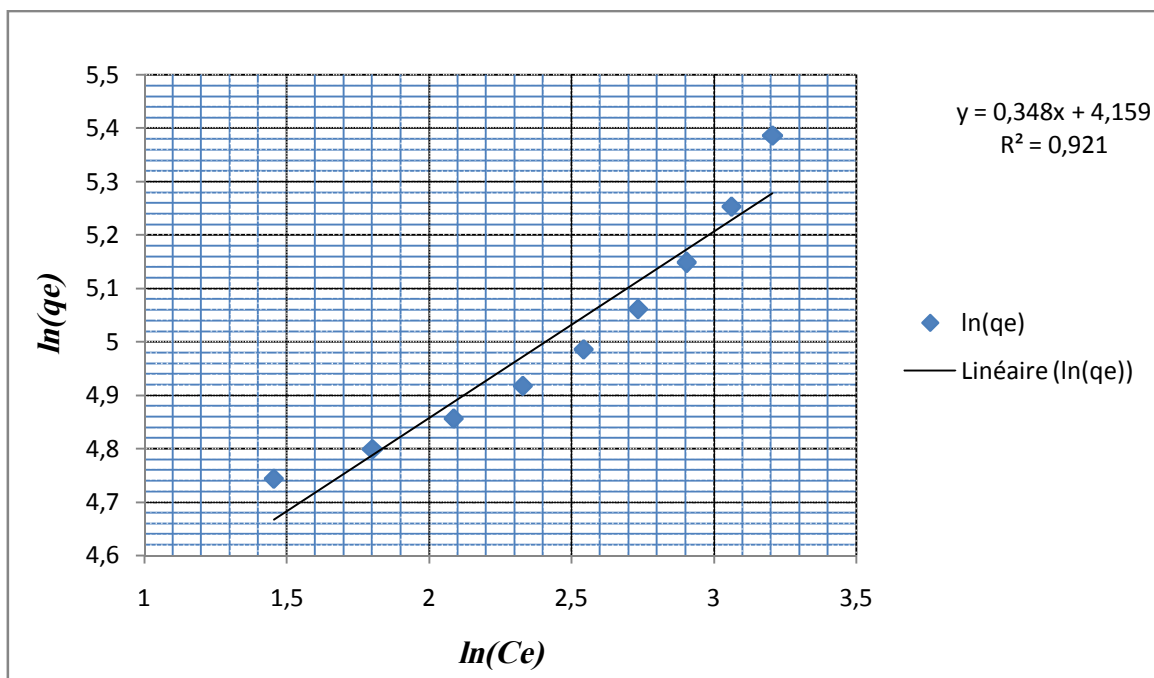


Figure 2.14 : ( $\ln q_e$ ) en fonction de ( $\ln C_e$ ) (Cuivre,  $t = 25$  min,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60$  mg/L).

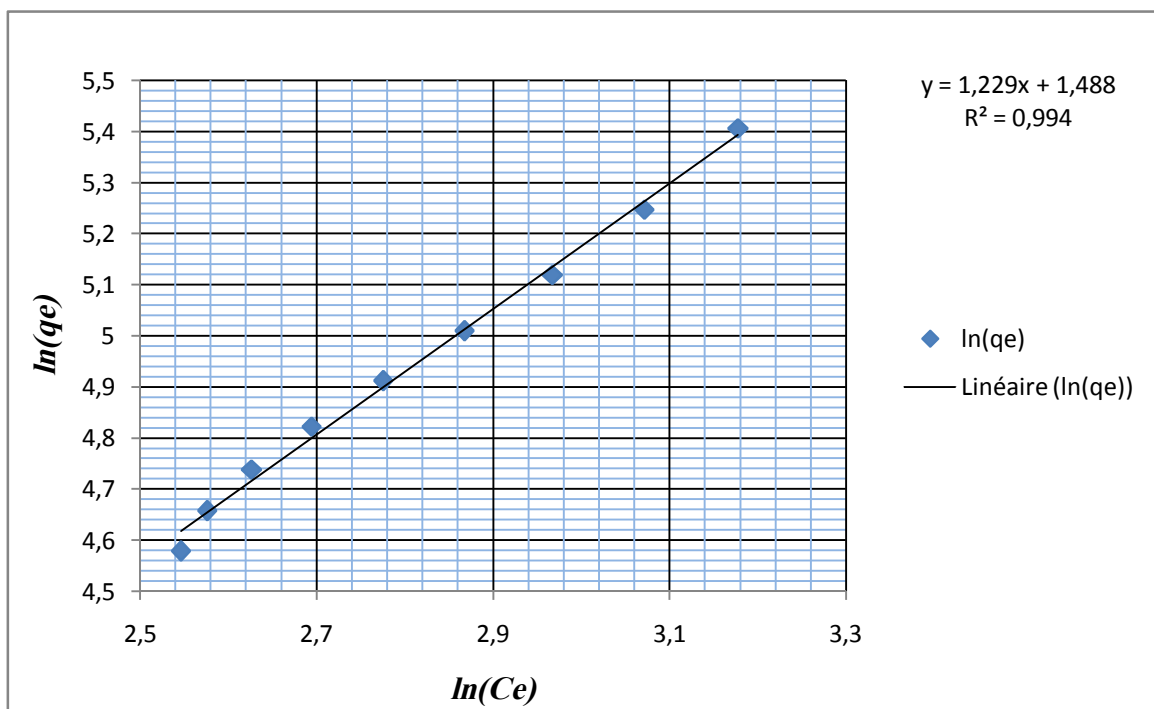


Figure 2.15 : ( $\ln q_e$ ) en fonction de ( $\ln C_e$ ) (Nickel,  $t = 25$  min,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_i = 60$  mg/L).

Le tableau 2.6 résume les paramètres estimés des deux modèles pour les régressions linéaires obtenus par les Figures 2.12 et 2.13 et 2.14 et 2.15.

Tableau 2.6 : Paramètres estimés des deux modèles.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$p$	$R^2$
Cuivre	50,76	4,10	0,82	64,03	2,867	0,92
Nickel	6,81	-86,35	0,98	4,42	0,813	0,99

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$ ; plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré.

D'après les résultats du tableau 2.6, L'équilibre d'adsorption est mieux défini par l'isotherme du modèle de Freundlich.

## 2.8. Evaluation de la consommation de l'énergie électrique

Dans le processus d'électrocoagulation, la consommation d'énergie électrique et la quantité d'électrode dissoute dans la solution présentent un facteur économique significatif.

La consommation d'énergie électrique, par unité de volume d'eaux traitées, a été calculée en utilisant l'équation (2.15) :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad (2.15)$$

Où

- $E$  est la consommation d'énergie spécifique en kWh/m<sup>3</sup>,
- $U$  est la tension en V,
- $I$  est l'intensité de courant continu en A,
- $t$  est le temps d'électrolyse en heure et
- $V$  est le volume des eaux traitées en litre.

La quantité d'électrodes dissoutes par unité de volume d'eaux traitées a été estimée théoriquement en utilisant la loi de Faraday.

Le tableau 2.7 résume la quantité des électrodes dissoutes et la consommation d'énergie électrique par mètre cube d'eaux traitées et les taux d'éliminations correspondantes à différentes densités de courant et durées de traitement. ( $\text{pH}_i=7$ ,  $C_i=60$  mg/L).

Tableau 2.7 : Consommation d'énergie

$t$ (min)	$i$ (A/m <sup>2</sup> )	$m_{Al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$E$ (KWh/m <sup>3</sup> )	Cuivre	Nickel
				Y(%)	Y(%)
10	40	0,011	0,173	72,38	58,63
40	40	0,044	0,68	95,23	93,33
25	80	0,055	1,241	91,25	99,49
10	120	0,033	1,14	92,89	77,38
40	120	0,134	4,56	95,68	100

Comme prévu, il est clair que l'augmentation de la densité de courant et/ou du temps d'EC augmente l'élimination des ions de métaux lourds, ce qui est associé à l'augmentation à la fois de la consommation d'énergie électrique et à la dissolution des électrodes.

Afin de maximiser l'efficacité d'élimination dans les conditions de fonctionnement de cette étude, il ressort pour le Nickel que la densité de courant ne doit pas être inférieure à 80 A/m<sup>2</sup> et le temps de traitement ne doit pas être inférieur à 25 min, dans ces conditions de fonctionnement la consommation d'énergie est minimisée à 1,241 kWh/m<sup>3</sup> avec une quantité d'électrodes dissoutes de 0,055 kg/m<sup>3</sup> (Tableau 2.7).

Par contre pour le cuivre, il est accepté que la densité de courant soit de 40 A/m<sup>2</sup> et le temps de traitement de 40 min, pour minimiser la consommation d'énergie

spécifique à  $0.68 \text{ kWh/m}^3$  et la quantité d'électrodes dissoutes à  $0,044 \text{ kg/m}^3$  (Tableau 2.7).

De ces résultats, il semble que l'augmentation du temps de traitement augmente l'efficacité de l'élimination par rapport à l'augmentation de l'intensité de courant, ce qui minimise également la consommation d'énergie.

## 2.9. Conclusion

Dans la présente étude, les performances du traitement électrochimique dans l'élimination des métaux lourds 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.

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. Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination des métaux ont été considérés comme adéquats. Une analyse de la variance a montré un bon coefficient de valeur de détermination en assurant un réglage satisfaisant du modèle de la régression du second ordre avec les données expérimentales.

Les résultats de cette étude indiquent que l'EC est un procédé très efficace pour l'élimination des métaux (Cuivre et Nickel); nous avons atteint 98,59 % élimination à 40 min de temps d'électrolyse pour l'élimination du cuivre avec les valeurs de pH 4, 5, 6, 7 et 8, et à pH 10 on obtient 100 % de taux d'élimination à 10 min de temps.

Nous avons atteint 100% d'élimination à 30 min de temps d'électrolyse pour l'élimination du nickel. Avec les valeurs de pH 4, 5, 6 et 7, et avec le pH 8, 9 et 10 le taux d'élimination atteint 100 % avec 25 min de temps.

Le système proposé d'EC à recirculation de flux offre une consommation d'énergie moindre avec une dissolution faible du métal d'électrodes.

Les résultats de cette étude indiquent que la cinétique d'adsorption de l'EC suit le pseudo deuxième ordre, et l'équilibre d'adsorption est mieux présenté par l'isotherme du modèle de Freundlich.

**CHAPITRE 3 :**

*ELIMINATION DES IONS*

*FLUORURES PAR*

*ELECTROCOAGULATION, CAS D'UN*

*REACTEUR A FLUX CONTINU*

### 3.1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude de l'élimination des ions fluorures dans l'eau par le **procédé d'électrocoagulation (EC), cas d'un réacteur à flux continu doté des électrodes en Al**. Dans ce qui suit, nous allons présenter le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser l'étude du procédé d'EC, et examiner l'utilisation du plan de surface de réponse pour la modélisation et l'analyse de l'influence des variables. Les variables étudiées sont le débit de la solution, la densité de courant et la concentration initiale sur une variable spécifique, à savoir le pourcentage de l'élimination des ions fluorures comme variable de réponse.

### 3.2. Matériel et méthodes

#### 3.2.1. Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé, au cours de cette étude, est un réacteur 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  $20 \times 10$  cm, et un de  $17 \times 10$  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 3.1).

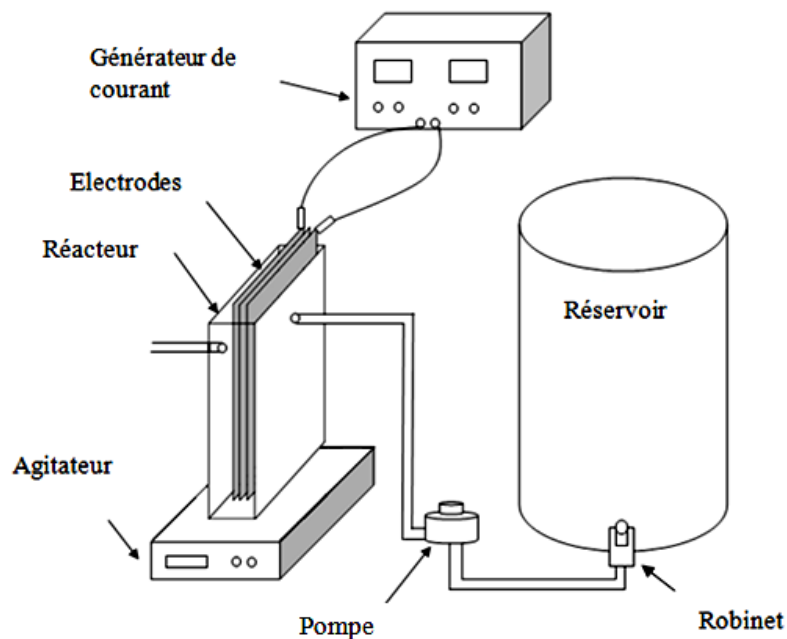


Figure 3.1 : Installation du dispositif expérimental.

### 3.2.2. Protocole expérimental

Nous avons choisi trois valeurs d'intensité de courant 0,6 et 1,2 et 1,8 A correspondant à des densités de courant appliquées ( $i = I/S$ ) 40, 80 et 120 A/m<sup>2</sup> (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. 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 :

Polissage à l'aide d'un papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation après chaque essai), rinçage avec de l'eau de robinet ; rinçage avec la solution de NaOH à 10 % et rinçage avec de l'eau de robinet.

*b) Solution synthétique*

Une solution synthétique de fluorure de sodium a été préparée (dissolution de NaF à 99% de pureté dans l'eau de robinet + NaCl), 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 30 min de décantation, on prend avec une seringue 10 mL de la solution, pour l'analyse.

3.2.3. Méthodes d'analyse

*a) Mesure des ions fluorures*

La mesure de la concentration des ions fluorures en solution est effectuée par la méthode ionométrique standard (*Ming et al., 1983*) et reprise par différents auteurs (*Emamjomeh et Sivakumar, 2009*) et (*Hu et al., 2005*). Cette méthode analytique repose sur l'usage d'une électrode sélective des ions fluorures du type « *Jenway Fluoride Combination Ion Selective Electrode* ». Une courbe d'étalonnage a été établie afin de pouvoir estimer la concentration des ions fluorures en solution.

Pour éviter que les ions fluorures ne soient complexés avec d'autres ions ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , 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 réactifs est dissous dans un litre d'eau distillée afin d'avoir un pH variant entre 5,3 et 5,5.

*b) Mesure du pH*

Le pH des différents échantillons a été mesuré en utilisant un pH-mètre (Hanna Instruments). Le pH initial a été ajusté entre 4 et 10 avec des solutions de HCl 0,1 M et NaOH 0,1M.

### 3.3. Résultats et discussion

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

#### 3.3.1. Effet du pH initial

La valeur du pH de la solution est un facteur important dans le processus électrochimique (D. Bhagawan et al., 2019 ; S. Aoudj, et al., 2017). L'effet du pH est étudié en choisissant quatre valeurs (4, 6, 8 et 10). Tous les autres paramètres sont maintenus constants à savoir  $C_i = 50$  mg/L,  $Q = 150$  mL/min,  $i = 80$  A/m<sup>2</sup>. Nous avons prélevé des échantillons à temps lorsque le traitement est stable (après le temps de séjour). Les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure 3.2.

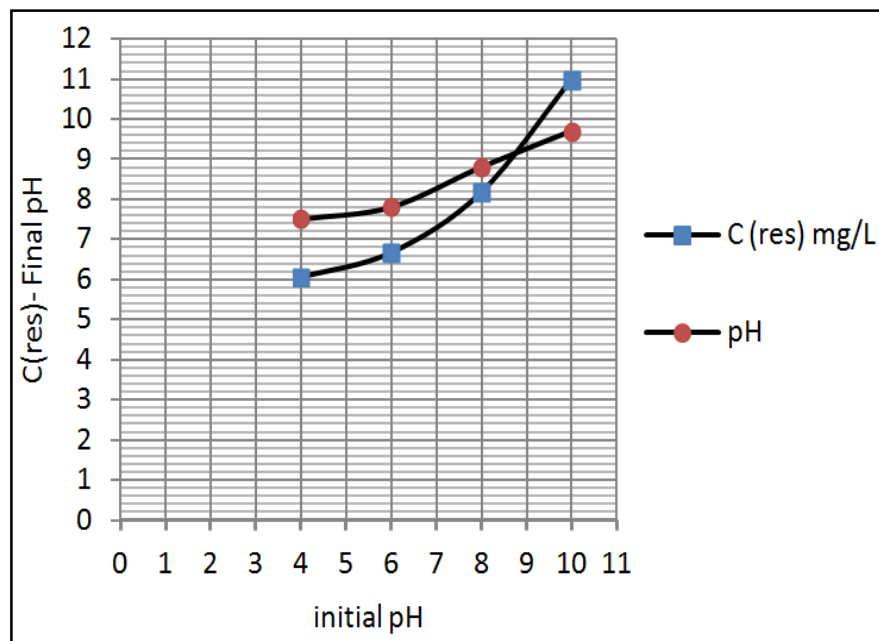


Figure 3.2 : Effet du pH initial sur l'élimination du fluorure par EC. ( $C_i = 50$  mg/L,  $Q = 150$  mL/min,  $i = 80$  A/m<sup>2</sup>).

Le mécanisme d'élimination du fluorure a été caractérisé par une précipitation et une adsorption des fluorures sur Al(OH)<sub>3</sub> (Hu et al., 2005).

A partir de la Figure 3.2, il est à noter que :

-Au pH initial de 4 ; 6 et 8, le pH final augmente de 7,6 ; 7,8 et 8,8 respectivement et la C<sub>res</sub> (concentration résiduelle) est 6 ; 6,7 et 8,2 mg/L respectivement.

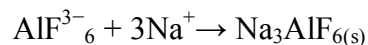
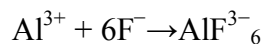
-Lorsque le pH initial est 10, le pH final diminue à 9,7 et la concentration résiduelle est 11 mg/L.

On peut conclure que les valeurs de pH (initiale) acide sont appropriées pour l'élimination du fluorure. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de S. Aoudj (S. Aoudj et al., 2015 ; S. Aoudj et al., 2017).

Dans la gamme de pH entre 5 et 8, l'espèce la plus courante en solution est l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> (insoluble), La solubilité minimale se produit à environ pH 6,5 (Yilmaz et al. 2007). Les précipités amorphes d'Al(OH)<sub>3</sub> sont capables d'adsorber les ions fluorures (Emamjomeh et al., 2011) comme le montre la réaction suivante:



La complexation de F<sup>-</sup> et Al<sup>3+</sup>, AlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>3</sub> peut se produire et la précipitation ultérieure de Cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) selon les deux réactions suivantes :



L'augmentation de  $C_{res}$  au pH initial 6 due à l'ion  $Al(OH)_4^-$  qui commence à se former à pH 6, selon le diagramme activité-pH pour les espèces  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_4^-(aq)$  est une forme dissolvante et ne forme pas des floes (*Yilmaz et al. 2007*).

### 3.3.2. Modélisation par méthodologie de surface de réponse (Conception Box-Behnken)

#### 3.3.2.1. Domaine d'étude

Un modèle expérimental a été utilisé pour étudier les effets des différentes conditions opératoires de fonctionnement sur l'élimination de fluorures 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.

La conception de Box-Behnken pour trois facteurs est utilisée pour étudier les paramètres affectant le procédé de traitement d'élimination des ions fluorures par EC :

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

L'intervalle des valeurs autorisées de ces facteurs sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Niveaux de conception expérimentale des variables choisies.

Variables Niveaux dans la conception de Box-Behnken			
Niveau codé	Faible (-1)	0 (milieu)	Elevé (+1)
$(X_1)$ Débit, $Q$ (mL/min)	100	150	200
$(X_2)$ Densité de courant, $i$ (A/m <sup>2</sup> )	40	80	120
$(X_3)$ Concentration initiale, $C_i$ (mg/L)	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'Eq. (3.1) :

$$Y(\%) = \left[ \frac{[F^-]_i - [F^-]_f}{[F^-]_i} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

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

Pour cette réponse ( $Y$ ), un modèle polynomial du second degré est établi pour quantifier l'influence des variables. (Eq. 3.2):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (3.2)$$

Où  $Y$ : la réponse considérée.

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}, \beta_{11}, \beta_{22}$  et  $\beta_{33}$ : Coefficients de régression.

$X_1, X_2,$  et  $X_3$ : Les variables.

### 3.3.2.2. 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 examinés.

Le Tableau 3.2 présente la 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,  $Y(\%)$ .

Le graphique des valeurs expérimentales vs prédite de  $Y$  est présenté sur la Figure 3.3 dont le  $R^2$  et la valeur  $P$  indiquent que les données sont bien ou non corrélées.

Tableau 3.2 : Conception de Box-Behnken prédite pour l'élimination du fluorure,  $Y(\%)$ .

N. exp	Niveau codé de variables			Niveau réel des variables			Pourcentage d'élimination $Y(\%)$	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Q$ (mL/min)	$i$ (A/m <sup>2</sup> )	$C_i$ (mg/L)	Exp.	Préd.
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	84,73

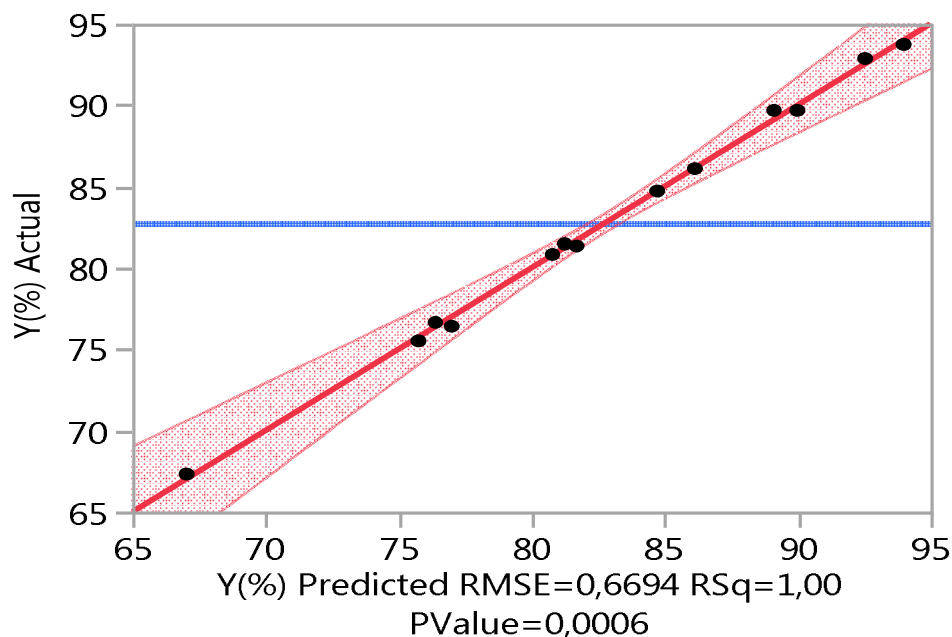


Figure 3.3 : Graphique des valeurs Y (expérimentales vs prédite)

Le graphique des valeurs expérimentales vs prédite de Y, présenté sur la Figure 3.3, donne un  $R^2 = 0,99$  et la valeur  $P = 0,0006$ , ces valeurs indiquent que les données sont assez bien corrélées pour l'élimination des fluorures.

Les valeurs des coefficients des paramètres de l'Eq 3.2 sont montrés dans le Tableau 3.3, la valeur P est utilisée comme un outil pour vérifier la signification de chaque coefficient, et à leurs interactions.

Tableau 3.3 : Résumé des effets

Source	LogWorth		P-value
i (A/m <sup>2</sup> )(40,120)	4,092		0,00008
Q (mL/min)(100,200)	3,459		0,00035
Q (mL/min)*Q (mL/min)	2,709		0,00195
Ci (mg/L)(30,70)	2,249		0,00564
Ci (mg/L)*Ci (mg/L)	2,219		0,00604
i (A/m <sup>2</sup> )*i (A/m <sup>2</sup> )	1,484		0,03281
i (A/m <sup>2</sup> )*Ci (mg/L)	1,196		0,06375
Q (mL/min)*Ci (mg/L)	0,234		0,58350
Q (mL/min)*i (A/m <sup>2</sup> )	0,005		0,98902

➤ LogWorth (Les tailles des effets pour chaque variable de modèle).

➤ Pvalue (La probabilité d'observer la valeur donnée de la statistique de test, ou plus, sous l'hypothèse nulle).

La valeur *P* de l'effet du facteur X2(*i*), est inférieure à l'autre facteur, qui indique une forte influence sur le processus d'électrocoagulation, puis vient après l'influence de X1(*Q*), puis vient l'effet quadratique (X1(*Q*) \* X1(*Q*)) et ainsi de suite, comme indiqué dans le Tableau 3.3.

Le modèle quadratique (Tableau 3.3) a été utilisé pour expliquer la relation mathématique entre les variables indépendantes et les réponses dépendantes.

Les valeurs des coefficients du modèle polynomial du second degré (Eq. 3.2), ont été calculées et testées pour leur importance et sont répertoriées dans le Tableau 3.4.

Dans le Tableau 3.4, la marque étoile sur les valeurs de Prob>|t| indique l'intensité de la signification des coefficients.

Tableau 3.4 : Estimations des paramètres

Parameter Estimates				
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	84,73	0,669372	126,58	<,0001*
Q (mL/min)(100,200)	-4,3675	0,236659	-18,45	0,0003*
i (A/m2)(40,120)	7,11375	0,236659	30,06	<,0001*
Ci (mg/L)(30,70)	-1,69125	0,236659	-7,15	0,0056*
Q (mL/min)*i (A/m2)	-0,005	0,334686	-0,01	0,9890
Q (mL/min)*Ci (mg/L)	-0,205	0,334686	-0,61	0,5835
i (A/m2)*Ci (mg/L)	0,9625	0,334686	2,88	0,0637
Q (mL/min)*Q (mL/min)	-4,55875	0,442748	-10,30	0,0020*
i (A/m2)*i (A/m2)	-1,66625	0,442748	-3,76	0,0328*
Ci (mg/L)*Ci (mg/L)	3,08875	0,442748	6,98	0,0060*

\* : intensité de la signification des coefficients.

Du Tableau 3.4, on peut écrire l'expression mathématique de la relation de l'élimination des ions fluorures avec les trois variables (*X*<sub>1</sub>, *X*<sub>2</sub> et *X*<sub>3</sub>) est indiquée par l'Equation (3.3) en termes de facteurs réel.

$$Y \% = 84,73 - 4,367X_1 + 7,114X_2 - 1,691X_3 - 4,558X_1^2 - 1,666X_2^2 + 3,088X_3^2 - 0,005X_1X_2 - 0,205X_1X_3 + 0,962X_2X_3 \quad (3.3)$$

La bonne corrélation entre les valeurs mesurées et celles prédites par ces modèles confirme la qualité de ces modèles. En outre, les modèles donnant une valeur de  $R^2 = 0,99$  confirme que l'équation de ce modèle est fiable. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs.

Le Tableau 3.5 regroupe les résultats de l'analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse (ANOVA).

Tableau 3.5 : Analyse de la variance pour le modèle de la surface de réponse (ANOVA).

Analysis of Variance				
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	9	707,51683	78,6130	175,4526
Error	3	1,34417	0,4481	<b>Prob &gt; F</b>
C. Total	12	708,86100		<b>0,0006*</b>

\* Haute intensité de la validité du modèle

L'analyse de la variance de cette réponse (Tableau 3.5) a montré que le modèle est hautement important. Cette importance ressort de la valeur de probabilité ( $\text{prob} > F = 0,0006$ ) (La probabilité est le  $P_{\text{value}}$ ). Selon *Phadke*, la faible valeur de probabilité ( $< 0,001$ ), indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif (*Phadke, 1989*).

### 3.3.2.3. Effets des variables sur l'élimination des fluorures

Les effets des variables sur l'élimination des ions fluorures sont montrés dans les trois dimensions et les deux des parcelles de la surface de réponse d'interaction entre les trois variables à savoir le débit, la densité de courant et la concentration initiale qui influencent l'élimination des fluorures.

#### a) Effet de débit et de l'intensité de courant

La surface de réponse de l'élimination du fluorure montre que l'augmentation du pourcentage d'élimination des fluorures avec la diminution du débit à n'importe quelle densité de courant et augmente avec l'augmentation de la densité de courant. La Figure 3.4 illustre l'effet de débit et de la densité de courant.

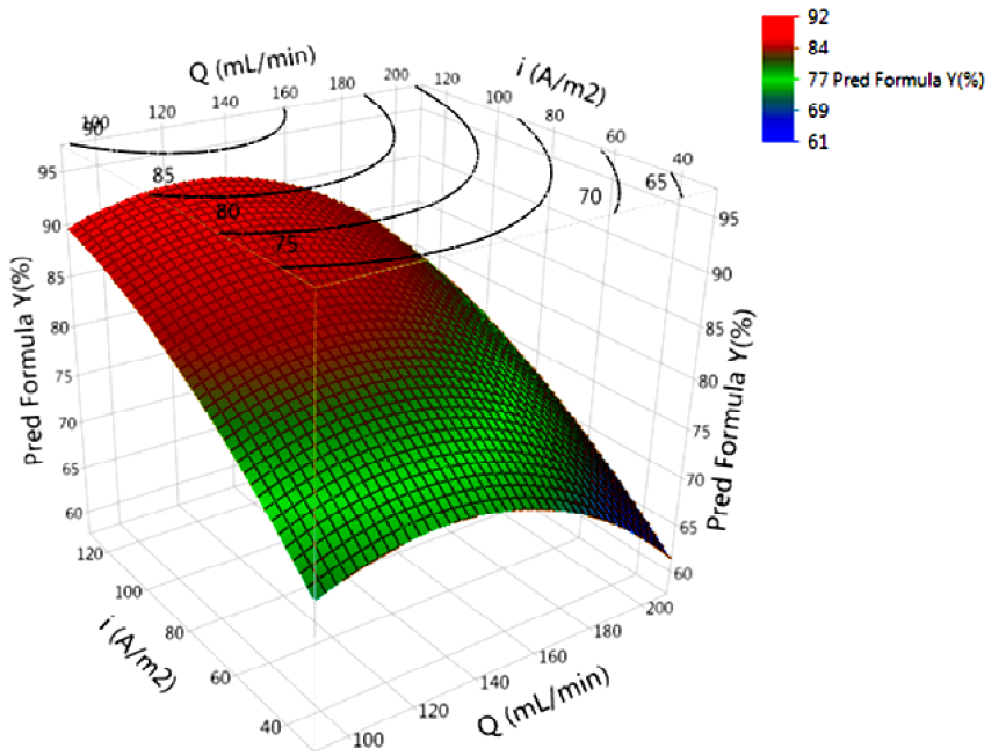


Figure 3.4: Effet de débit et de la densité de courant ( $pH_i=8,3$  ;  $C_i=50$  mg/L).

A partir de la Figure 3.4, on peut remarquer que nous avons atteint environ 90 % d'élimination au plus élevée valeur de densité de courant  $120 \text{ A/m}^2$ , et la moindre valeur de débit  $100 \text{ mL/min}$ .

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 floccs dans la solution et donc une amélioration de l'efficacité de l'élimination.

En outre, il a été démontré dans plusieurs études antérieures (*Jiantuan et al., 2004*), (*Khatibikamala et al., 2010*) et (*Aoudj et al., 2015*) que l'augmentation du courant augmente la génération d'hydrogène et d'oxygène gazeux à la surface des électrodes. Cela conduit à une augmentation du nombre de bulles de gaz à l'intérieur de la cellule, d'où l'étape de fixation entre les bulles de gaz et les précipités est améliorée où ces précipités seront transportés davantage par les bulles de gaz.

Le débit de la solution dans la cellule influe sur le temps de l'électrolyse, la diminution du débit augmente le temps d'électrolyse et selon la loi de Faraday la quantité des ions sur l'anode augmentent, donc une amélioration de l'efficacité de l'élimination. En outre, on laisse suffisamment de temps pour le processus d'adsorption et de précipitation de se réaliser.

#### *b) Effet de la concentration initiale*

Nous remarquons dans la courbe de la Figure 3.5, l'augmentation de la concentration initiale des fluorures diminue l'efficacité de l'élimination de ces ions qui peut être attribué au fait qu'à densité de courant constante et le temps d'électrolyse constant, le dosage du coagulant et la vitesse de production de  $\text{H}_2$  sont constants et ne dépendent pas de la concentration initiale du métal, donc la concentration initiale augmente quand la capacité d'adsorption augmente c'est-à-dire les composés d'hydroxyde d'aluminium sont consommés au potentiel maximum.

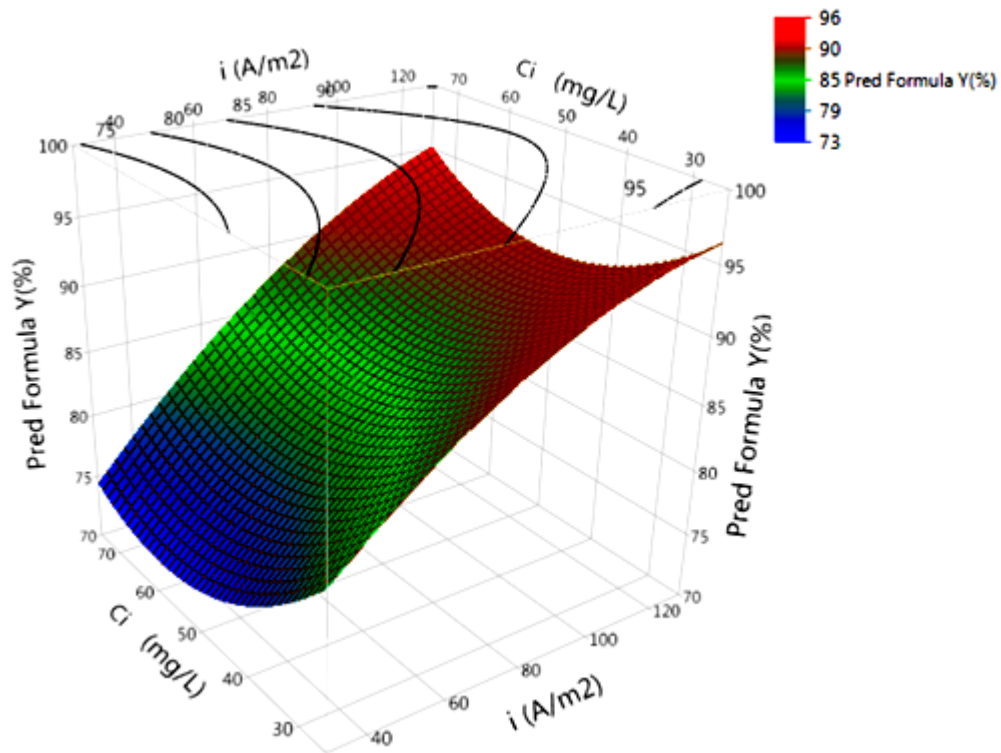


Figure 3.5: Effet de la densité de courant et de la concentration initiale ( $pH_i=8,3$  ;  $Q=150$  mg/L)

La Figure 3.5 indique que l'augmentation de la concentration initiale des fluorures diminue l'efficacité de l'élimination de ces ions. Ceci peut être attribué au fait qu'à une densité de courant constante, le temps d'électrolyse constant, le dosage du coagulant et la vitesse de production de  $H_2$  sont constants et ne dépendent pas de la concentration initiale en métal, donc quand la concentration initiale augmente de même la capacité d'adsorption des composés d'hydroxyde d'aluminium augmente et que leur quantité est consommée à son potentiel maximum.

### 3.4. 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.
3. 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.

Les résultats de cette étude indiquent que l'EC est un procédé fort efficace pour l'élimination du fluorure, nous avons atteint environ 90 % d'élimination au plus élevée valeur de densité de courant  $120 \text{ A/m}^2$ , et la moindre valeur de débit  $100 \text{ mL/min}$  ; en plus, les valeurs de pH (initiale) acide sont appropriées pour l'élimination du fluorure.

## *CONCLUSION GENERALE*

Cette Thèse de Doctorat concernait Contribution à la modélisation et à l'optimisation d'élimination des métaux par électrocoagulation sur un réacteur bipolaire. Les principaux résultats mis en évidence peuvent être résumés comme suit:

Les tests au Laboratoire montrent que le procédé d'EC avec électrodes en aluminium est hautement efficace pour l'élimination des ions métallique (Cuivre, Nickel). En effet, une réduction de 98,59 % à 40 min de temps d'électrolyse pour l'élimination du cuivre avec les valeurs de pH 4, 5, 6, 7 et 8, et à pH 10 on obtient 100 % de taux d'élimination à 10 min de temps. Nous avons atteint 100% d'élimination à 30 min de temps d'électrolyse pour l'élimination du nickel, avec les valeurs de pH 4, 5, 6 et 7, et avec le pH 8, 9 et 10 le taux d'élimination atteint 100 % avec 25 min de temps.

La cinétique d'adsorption de l'EC pour l'élimination des ions métallique suit le pseudo deuxième ordre, et l'équilibre d'adsorption est mieux présenté par l'isotherme du modèle de Freundlich. Le système proposé d'EC à recirculation de flux offre une consommation d'énergie moindre avec une dissolution faible du métal d'électrodes.

Les expériences réalisées au Laboratoire sur l'EC pour un réacteur de flux continu avec des électrodes en Aluminium, prouvent également que le procédé d'EC est efficace pour l'élimination des ions Fluorures. En effet, une réduction environ 90% avec à une densité de courant  $120 \text{ A/m}^2$  et à un débit de solution 100 mL/min ; en plus, les valeurs de pH (initiale) acide sont appropriées pour l'élimination du fluorure.

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. Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination des métaux et des fluorures ont été considérés comme adéquats.

Une analyse de la variance a montré un bon coefficient de valeur de détermination en assurant un réglage satisfaisant du modèle de la régression du second ordre avec les données expérimentales.

Les résultats obtenus dans le processus de l'élimination des métaux ont été très satisfaisants malgré l'indisponibilité des moyens pour la fabrication de réacteur à recirculation flux de la manière théoriquement prédite.

Les travaux sur le réacteur ont encore des potentiels prometteurs en termes de réduction des métaux et conduisant certainement à davantage de recherche scientifique, notamment grâce à l'utilisation de différents types d'eaux.

*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

Abdelaaziz Aityoub, Abdesselam Abouelfida, Abdelaziz Benyaich, Abderrahmane Romane, Mohamed Elmeray, Rachid Idouhli, Yassine Koumya, Mohyeddine Khadiri, “Optimization of Physicochemical Parameters during the Electrocoagulation Cadmium Elimination”, (2020), Journal of Chemistry, DOI: 10.1155/2020/3071420.

Adrian Oehmen, Rita Valerio, Javier Llanos, Joana Fradinho, Susana Serra, Maria A.M. Reis, Joao G. Crespo, Svetlozar Velizarov, “Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane-Coagulation process”, Separation and Purification Technology, 83 (2011) 137–143.

A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim, “A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution”, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 475–481.

Akrama Mahmoud , Andrew F.A. Hoadley, “An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater”, water research 46 (2012) 3364-3376.

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.

Anne Juul Pedersen, Lisbeth M. Ottosen, Arne Villumsen, “Electrodialytic removal of heavy metals from different fly ashes Influence of heavy metal speciation in the ashes”, Journal of Hazardous Materials B100 (2003) 65–78.

A.H. Essadki, B. Gouricha, 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.

Bassam Al Aji, Yusuf Yavuz, A. Savas\_ Koparal, “Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes”, Separation and Purification Technology 86 (2012) 248–254.

B. Merzouka, B. Gourich, A. Sekkic, K. Madani, M. Chibane, «Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique A case study», *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 215–222.

BOX George.E. P., HUNTER William G., HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New York, 633 pages. (2005).

Brahmi, K.; Bouguerra,W.; Hamrouni, B.; Elaloui, E.; Loungou,M.; Tlili, Z. “Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater”. *Arabian J. Chem.* (2019), 12 (8), 1848–59.

C.A. Basha, N.S. Bhadrinarayana, N. Anantharaman, K.M. Meera Sheriffa Begum, Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 71–78.

C. Ahmed Basha, N.S. Bhadrinarayana, N. Anantharaman, K.M. Meera Sheriffa Begum, “Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor”, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 71–78.

Chern, J.M., Chien, Y.W., “Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves”. *Water Research* (2002) 36, 247–255.

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.

Claudio Escobara, César Soto-Salazarb, M. Inés Toral, “Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater”, *Journal of Environmental Management* 81 (2006) 384–391.

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.

D. Bhagawan, P. Saritha, G. Shankaraiah, and V. Himabindu, “Fluoride Removal from Groundwater Using Hybrid Cylindrical Electrocoagulation Reactor”, *Journal of Water Chemistry and Technology*, (2019), Vol. 41, No. 3, pp. 164–169.

D. Bhagawan, P. Saritha, Tulasiram Pothuraju, D. Srinivasulu, G. Shankaraiah, M. Yamuna Rani, V. Himabindu, S. Vidyavathi, “Effect of operational parameters on heavy metal removal by electrocoagulation”, *Environ Sci Pollut Res*, (2014) DOI 10.1007/s11356-014-3331-8.

Demirci, Y.; Pekel, L. C.; Alpbaz, M. “Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment”. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2015), 10 (3), 2685–93.

Edris Bazrafshan, Leili Mohammadi, Alireza Ansari-Moghaddam, Amir Hossein Mahvi, “Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process a systematic review”, *Journal of Environmental Health Science & Engineering* (2015) 13:74 DOI 10.1186/s40201-015-0233-8.

Engracia Lacasa, Pablo Cañizares, Cristina Sáez, Francisco J. Fernández, Manuel A. Rodrigo, “Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation”, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1012– 1017.

E. Selmane, Bel Hadj Hmida, H. Abderrazak, T. Ounissi, K. Djebali, “Experimental Design and Response Surface Methodologies Use for the Treatment of Leachates by Electrocoagulation Process”, (2020), *Chemistry Africa*, DOI: 10.1007/s42250-020-00149-0.

E.S.Z. El-Ashtouky, T.M. Zewail, N.K. Amin, “Removal of heavy metal ions from aqueous solution by electrocoagulation using a horizontal expanded Al anode”, *Desalination and Water Treatment*, 20:1-3 (2010) 72-79.

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.

Fei Ji, Chaolin Li, Bo Tang, Jianhui Xu, Gang Lu, Peng Liu, “Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 325–333.

Fenglian Fu, Q. W. “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”. (2010). *Journal of Environmental Management*.

Feryal Akbal, Selva Camcı, “Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation”, *Desalination* 269 (2011) 214–222.

F. Persin, M. Rumeau, « Le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *Tribune de l'eau* » 42 (1989) 45-56.

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.

Freundlich, H., Heller, W., “On adsorption in solution. *Journal of American Chemical Society*” (1939) 61, 2228.

G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41.

G. M. Ayoub, Member, ASCE, L. Semerjian, A. Acra, M. El Fadel, and B. Koopman, “Heavy metal removal by coagulation with seawater liquid bittern”, *Journal of Environmental Engineering*, (2001), Vol. 127, No. 3.

GOUPY Jacques « Introduction aux Plans d'expériences ». Dunod. Paris. 303 pages. (2001).

GOUPY Jacques « Plans d'expériences pour surfaces de réponse ». Dunod. Paris. 409 pages. (1999). ISBN 2 10 003993 8.

Hansen, Henrik K. and Ottosen, Lisbeth M. “Removal of Arsenic from Wastewaters by Airlift Electrocoagulation: Part 3: Copper Smelter Wastewater Treatment”, *Separation Science and Technology*, (2010), 45: 9, 1326 —1330.

Huda Saeed. Al-Barakat, Falah Kaify. Matloub, Sata Kathum. Ajjam, “Modeling and Simulation of Wastewater Electrocoagulation Reactor”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 871 (2020) 012002.

Ilona Heidmann, Wolfgang Calmano, “Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes”, Separation and Purification Technology 71 (2010) 308–314.

Isık Kabdas, Tulin Arslan, Tugba Olmez-Hancı, Idil Arslan-Alaton, Olcay Tunay, “Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes”, Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 838–845.

I. Zongo, G. Paternotte, J.P. Leclerc, F. Lopicque, « L'électrocoagulation, un procédé efficace pour le traitement des eaux », 2007.

J. Castañeda-Díaz, T. Pavón-Silva, E. Gutiérrez-Segura, and A. Colín-Cruz, (2017), “Electrocoagulation-Adsorption to Remove Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution by PV-Energy”, Journal of Chemistry, Article ID 5184590, 14 pages.

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.

Jiwan Singh, Ajay S. Kalamdhad, “Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life”, Singh et al. Int. J. Res. Chem. Environ. Vol. 1 Issue 2 Oct. 2011(15-21).

Joseph T. Nwabanne, Chinenye A. Igwegbe, Samson O. Okpo (2018) “Removal of Copper, Nickel, and Chromium from Simulated Wastewater using Electrocoagulation Technique”, *International Conference Proceedings: Faculty Of Engineering, Unizik, Pages 448-1135.*

K. Chithra, N. Balasubramanian, ”Modeling Electrocoagulation through Adsorption Kinetics”, Journal of Modelling and Simulation of Systems (2010)124-130.

Konstantinos Dermentzis, Dimitrios Stergiopoulos, Panagiotis Giannakoudakis, Anastasios Moutzakis, (2016) “Removal of copper and COD from electroplating effluents by photovoltaic electrocoagulation/electrooxidation process”, *Water Utility Journal* 14: 55-62.

Langmuir, “*Journal of American Chemical Society*” (1915) 37, 1139.

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.

Manpreet S. Bhatti, Dhriti Kapoor, Rajeev K. Kalia, Akepati S. Reddy, “Ashwani K. Thukral, RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach”, *Desalination* 274 (2011) 74–80.

Manuel Carmona, Mohamed Khemis, 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.

M. Bennajah, «Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation /électroflotation en réacteur air lift», Thèse de doctorat, Inst. National Polyt. Toulouse, 2007.

Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, “A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption”, *Bioresource Technology* 99 (2008) 2516–2527.

M. Hunsom, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, H. Vergnes and P. Duverneuil, Electrochemical treatment of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Wat. Res.*, 39 (2005) 610–616.

Ming, L., Yi, S.R., Hua, Z.J., Lei, B.Y.W., Ping, L., Fuwa, K.C.,. “Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by electrolysis using aluminium anode”, *Fluoride*, (1983) 20, 54–63.

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.

M. Kobya, E. Demirbas, U. Gebologlu, M.S. Oncel, Y. Yildirim, "Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, (2013).

M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, «Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes», *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 163–178.

M. L. Waikar<sup>1</sup>, Anurag A. Dhole, "Reduction of Fluoride from Groundwater by Electrocoagulation using Iron Electrode", *Journal of Civil Engineering and Environmental Technology*, (2015) 54–57.

Mohamed Tir, Nadji Moulai-Mostefa «Electrochemical treatment of metal working emulsions using Box-Behnken design» *Desalination and Water Treatment* 7 (2009) 214–219.

Mohammad Al-Shannag, Zakaria Al-Qodah, Khalid Bani-Melhem, Mohammed Rasool Qtaishat, Malek Alkasrawi, "Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance", *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 749–756.

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.

Mohammad M. Emamjomeh, Muttucumaru Sivakumar "Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor", *Journal of Environmental Management* 90, (2009) 1204–1212.

Moussa D., El-Naas M., Nasser M., Al-Marri M., "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges", (2016) *J Environ Manage.*, pp. 1–18.

M.S. Phadke, *Quality Engineering Using Robust Design*, Prentice Hall, NJ, 1989.

N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal and J.E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 112(3) (2004) 207–213.

Nasrullah M., Zularisam A.W., Krishnan S., Sakinah M., Singh L., Fen Y.W., 2019 – “High performance electrocoagulation process in treating palm oil mill effluent using high current intensity application”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 208–217.

N. Balasubramanian, Toshinori Kojima, C. Srinivasakannan, «Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling», *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 76–82.

N. Sanjeev Kumar, Sudha Goel, “Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process”, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 528–533.

Nuno Graça, Ana M. Ribeiro, Alirio E Rodrigues, “Removal of Fluoride from Water by a Continuous Electrocoagulation Process”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. (2019) 10.1021/acs.iecr.9b00019.

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.

Rajwant Kaur, Pooja Vatta, (2019) “Electrocoagulation technique for removing metal impurities from waste water”, *International Journal of Recent Engineering Research and Development (IJRERD)* Volume No. 02 – Issue No. 04, ISSN: 2455-8761.

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.

S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini (2015) “Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation”, *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1095120.

S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation, *Chemosphere* 180 (2017) 379-387.

S. Bellebia, S. Kacha, Z. Bouberka, A. Z. Bouyakoub, Z. Derriche, “Color Removal from Acid and Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Adsorption Processes”, *Water Environ. Res.*, 81, 382 (2009).

Serge Raoul Tchamango, Kevine Wandji Ngayo, Placide Désiré Belibi Belibi, Francine Nkouam & Martin Benoît Ngassoum, “Treatment of a dairy effluent by classical electrocoagulation and indirect electrocoagulation with aluminum electrodes”, *Separation Science and Technology*, (2020), DOI: 10.1080/01496395.2020.1748889.

Thomas A. Davis, Bohumil Volesky, Alfonso Mucci, “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae”, *Water Research* 37 (2003) 4311–4330.

T. Revathi Reddy, Jayshree Ramkumar, S. Chandramouleeswaran, A.V.R. Reddy, “Selective transport of copper across a bulk liquid membrane using 8-hydroxy quinoline as carrier”, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 11–15.

Umran Tezcan Un, Sadettin Eren Ocal, “ Removal of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni) by Electrocoagulation, *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 6, No. 6, June 2015.

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.

Virginie PALLIER «Elimination de l’Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d’Eaux Faiblement Minéralisées», Thèse de doctorat, UNIV, LIMOGES, 2008.

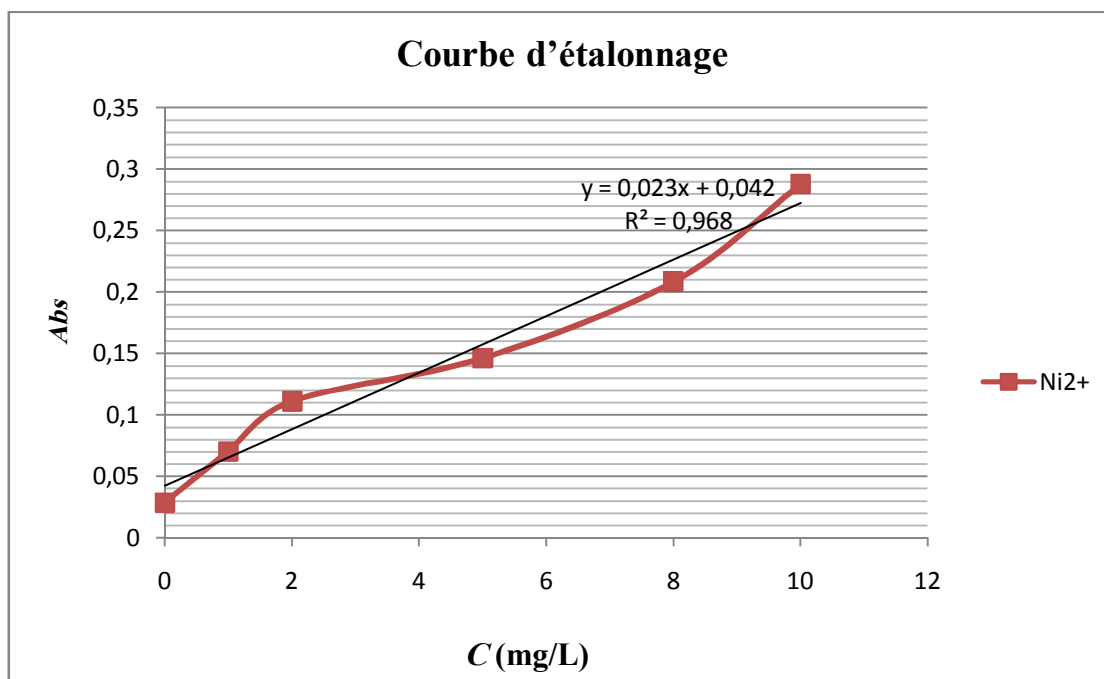
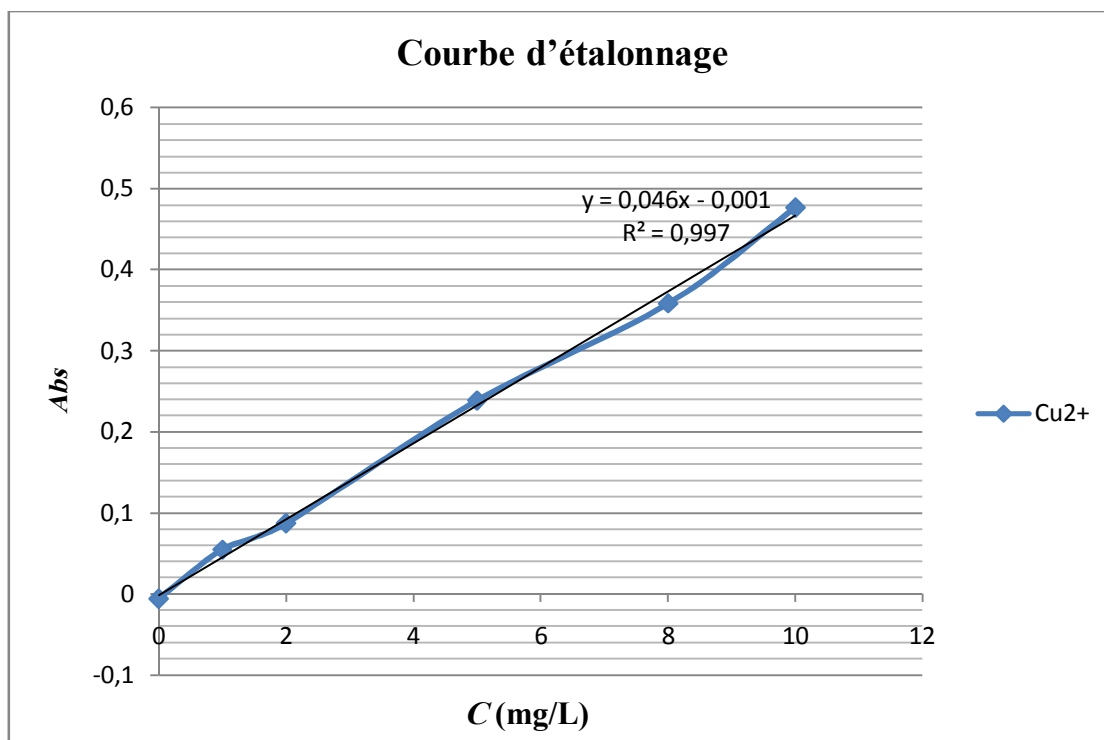
V. Subramanyan, L. Jothinathan, J. Jeganathan, S. Ganapathy, Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes, *J. Hazard. Mater.* 164 (2008) 1480–1486.

Xueming Chen, Guohua Chen, Po Lock Yue, «Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation», *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2449 – 2455.

Yuh-Shan Ho «Review of second-order models for adsorption systems», *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 681–689.

Z. Zaroual, H. Chaair, A.H. Essadki, K. El Ass, M. Azzi, “Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design”, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 488–495.

# *ANNEXE*

Annexe1 : Courbe d'étalonnage des ions  $\text{Ni}^{2+}$ .Annexe 2 : Courbe d'étalonnage des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

يتم تنظيم مياه الصرف الصناعي بشكل صارم ويجب معالجتها قبل إعادة استخدامها أو تصريفها. تتناول أطروحة الدكتوراه هذه: نمذجة وتحسين إزالة الأيونات عن طريق التخثير الكهربائي مع نوعين من المفاعل ثنائي القطب ، وإعادة تدوير التدفق باستخدام أقطاب Al ومفاعل التدفق المستمر الآخر المجهز بأقطاب Al. يمكن تلخيص النقاط الرئيسية التي تم إبرازها على النحو التالي : (1) تُظهر الاختبارات المعملية أن عملية EC ذات كفاءة عالية في إزالة أيونات المعادن ، وقد حققنا إزالة 98.59% في 40 دقيقة من وقت التحليل الكهربائي و 80 أمبير/م<sup>2</sup> كثافة تيار لإزالة النحاس بقيم الأس الهيدروجيني 4 ، 5 ، 6 ، 7 و 8 ، وعند الرقم الهيدروجيني 10 ، يتم الحصول على معدل إزالة 100% في 10 دقائق وبنفس كثافة التيار. لقد حققنا إزالة بنسبة 100% في وقت التحليل الكهربائي لمدة 30 دقيقة وكثافة تيار 80 أمبير/م<sup>2</sup> لإزالة النيكل. مع قيم الأس الهيدروجيني 4 و 5 و 6 و 7 ومع الأس الهيدروجيني 8 و 9 و 10 يصل معدل الإزالة إلى 100% مع 25 دقيقة من الوقت وبنفس الكثافة الحالية. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن نمذجة خطط التجارب هي تقنية مناسبة للغاية لتحسين ظروف تشغيل EC. (2) أثبتت التجارب التي أجريت في المختبر أيضًا أن عملية EC هي تقنية محتملة لإزالة أيونات الفلوريد ، وقد حققنا إزالة حوالي 90% بأعلى قيمة لكثافة التيار 120 أمبير/م<sup>2</sup> ، وأقل قيمة تدفق 100 مل/دقيقة ؛ بالإضافة إلى ذلك ، قيم الأس الهيدروجيني الحمضية (الأولية) مناسبة لإزالة الفلوريد. اعتبرت نماذج سطح الاستجابة التي تم تطويرها في هذه الدراسة للتنبؤ بكفاءة إزالة الفلورايد كافية .

الكلمات المفتاحية: التخثير الكهربائي، إزالة الأيونات، نمذجة وتحسين.

#### Abstract :

Industrial wastewater is strictly regulated and must be treated before being reused or discharged. This Doctoral Thesis concerns: the modeling and optimization of ion elimination by electrocoagulation with two types of bipolar reactor, recirculating flow with Al electrodes and the other continuous flow reactor equipped with Al electrodes. The main points highlighted can be summarized as follows: 1) Laboratory tests show that the EC process is highly efficient in metal ion removal, we achieved 98.59% removal at 40 min of electrolysis time and 80 A/m<sup>2</sup> of current density for the elimination of copper with pH values 4, 5, 6, 7 and 8, and at pH 10, 100% elimination rate is obtained at 10 min time and at the same current density. We achieved 100% removal at 30 min electrolysis time and 80 A/m<sup>2</sup> current density for nickel removal. With pH values 4, 5, 6 and 7, and with pH 8, 9 and 10 the elimination rate reaches 100% with 25 min of time and at the same current density. The obtained results revealed that the modeling of the plans of the experiments is a very appropriate technique to optimize the conditions of the operation of the EC. 2) The experiments carried out at the Laboratory also prove that the EC process is a potential technology for the removal of fluoride ions, we have achieved about 90% removal at the highest value of current density 120 A/m<sup>2</sup>, and lowest flow value 100 mL/min; in addition, acidic (initial) pH values are appropriate for fluoride removal. The response surface models developed in this study to predict fluoride removal efficiency were considered adequate.

Key words : Electrocoagulation, Ion elimination, Modeling and optimization

#### Résumé :

Les eaux usées industrielles sont strictement réglementées et doivent être traitées avant d'être réutilisées ou rejetées. Cette Thèse de Doctorat concerne : la modélisation et l'optimisation d'élimination des ions par électrocoagulation avec deux types de réacteur bipolaire, à recirculation de flux avec des électrodes d'Al et l'autre réacteur à flux continue doté des électrodes en Al. Les principaux points mis en évidence peuvent se résumer comme suit: 1) Les tests au Laboratoire montrent que le procédé d'EC est hautement efficace pour élimination des ions métallique, nous avons atteint 98,59 % élimination à 40 min de temps d'électrolyse et 80 A/m<sup>2</sup> de densité de courant pour l'élimination du cuivre avec les valeurs de pH 4, 5, 6, 7 et 8, et à pH 10 on obtient 100 % de taux d'élimination à 10 min de temps et en même densité de courant. Nous avons atteint 100% d'élimination à 30 min de temps d'électrolyse et 80 A/m<sup>2</sup> de densité de courant pour l'élimination du nickel. Avec les valeurs de pH 4, 5, 6 et 7, et avec le pH 8, 9 et 10 le taux d'élimination atteint 100 % avec 25 min de temps et en même densité de courant. 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 expériences réalisées au Laboratoire prouvent également que le procédé d'EC est une technologie potentielle pour l'élimination des ions fluorures, nous avons atteint environ 90 % d'élimination au plus élevée valeur de densité de courant 120 A/m<sup>2</sup>, et la moindre valeur de débit 100 mL/min ; en plus, les valeurs de pH (initial) acide sont appropriées pour l'élimination du fluorure. Les modèles de surface de réponse développés dans cette étude pour prédire l'efficacité d'élimination du fluorure ont été considérés comme adéquats.

Mots clés : Electrocoagulation, Elimination des ions, Modélisation et optimisation.