

Production électrochimique de la soude : optimisation et modélisation du procédé par la méthodologie de surface de réponse

Ibrahima BALDE¹, Abdou Khadre Djily DIME^{2*}, Cheikhou KANE¹, Mouhamadou NDOYE¹
et Adama DIOP¹

¹ Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar, Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM), BP 5085 Dakar-Fann, Sénégal

² Université Alioune Diop de Bambey, Département de Chimie, UFR SATIC, Equipe Matériaux, Electrochimie et Photochimie Analytiques (EMEPA), BP 30 Bambey, Sénégal

(Reçu le 13 Janvier 2023 ; Accepté le 18 Février 2023)

* Correspondance, courriel : abdou.dime@uadb.edu.sn

Résumé

Dans le but d'améliorer à long terme le procédé de production de la soude sur le plan économique et environnemental, ce travail porte sur l'optimisation des paramètres influençant le rendement de production en utilisant l'électrode de $Ti/RuO_2 + IrO_2$. La méthodologie utilisée consiste à effectuer une série d'électrolyses avec une cellule électrochimique à base de plexiglas compartimentée par une membrane de type Nafion. Dans ce contexte, les concentrations en OH^- obtenues avant et après électrolyses ont été déterminées par pH-métrie. Pour répondre à cette problématique, les paramètres d'optimisation ont porté sur l'intensité du courant d'électrolyse ; la concentration en NaCl et le temps d'électrolyse. Les résultats montrent que le procédé est efficace à une intensité de courant de réduction de - 91,77 mA, une concentration en NaCl de 2,66 g/L et un temps d'électrolyse de 52,18 min et permet d'obtenir la soude avec un pH de 12,42. Le dosage de la solution électrolysée par une solution HCl a permis de confirmer la valeur du pH. C'est dans ce cadre qu'une autre étude a été menée avec pour objectif de modéliser le procédé de production de soude et ainsi montrer l'importance de la maîtrise des paramètres. La modélisation a été effectuée à l'aide du logiciel Disign-Expert version 13. D'après les résultats trouvés, les essais de validation du modèle corroborent parfaitement avec les valeurs expérimentales. Contrairement aux travaux de la littérature, cette étude a mis en exergue la modélisation du procédé pouvant ouvrir des perspectives intéressantes pour le développement de nouvelles méthodes de production de soude.

Mots-clés : *électro-réduction, soude, optimisation, électrolyse, modélisation, hydroxyde de sodium.*

Abstract

Electrochemical production of soda: process optimization and modeling by response surface methodology

In order to improve long-term, the process of production of sodium hydroxyde both from the economical and environmental point of view, this work focuses on the optimization of parameters influencing the efficiency of this production using the $\text{Ti/RuO}_2 + \text{IrO}_2$ electrode. The methodology used consists in carrying out a series of electrolysis on a plexiglass electrochemical cell compartmentalized by Nafion membrane. For this purpose, the OH^- concentrations obtained before and after electrolysis are determined by pH-metry. To answer this problem, the optimization parameters focused on the intensity of current, the NaCl concentration and the electrolysis time. The results show that the process is efficient at - 91.77 mA, a NaCl concentration of 2.66 g/L and an electrolysis time of 52 min and allowed to obtain sodium hydroxyde with a pH of 12.42. The dosage of the electrolyzed solution with an HCl solution allowed to confirm the pH value. It is in this context that another study was carried out with the objective of modelling the process and thus showing the importance of the control of parameters. The modelling was carried out using Design-Expert software version 13. Based on results found, the model validation tests corroborate perfectly with the experimental values. Contrary to works in the literature, this study highlighted the process modeling that could open interesting perspectives to develop new production methods of soda.

Keywords : *electrochemical reduction, soda, optimization, electrolysis, modeling, sodium hydroxide.*

1. Introduction

Depuis plusieurs siècles, les scientifiques tels que les chimistes cherchaient à découvrir des composés chimiques à des fins industriels ou artisanaux. C'est ainsi, après des années de recherches ardues, les chercheurs ont pu découvrir la soude (NaOH) également appelée hydroxyde de sodium ou soude caustique. Elle est très soluble dans l'eau, les alcools et sa solution aqueuse est transparente. La soude, employée dans l'industrie chimique, peut être utilisée pour contrôler un milieu alcalin. Elle sert à la fabrication des pâtes à papier, au traitement des fibres naturelles ou encore à l'industrie pétrolière et est très utile dans des scènes de crime pour la détection des traces de sang. La soude est par ailleurs, le principal agent des déboucheurs de canalisations [1 - 6]. C'est ainsi, après des années de recherches ardues, les chercheurs ont pu synthétiser la soude comme le procédé de Solvay en 1861 et le procédé Leblanc [7 - 12]. Aujourd'hui 99 % de l'hydroxyde de sodium est produite par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. L'intérêt de l'application des procédés électrochimiques réside principalement dans leur aspect peu polluant et dans la facilité d'automatisation. L'électrolyse est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales [12 - 19]. Cette méthode peut apporter sa contribution dans l'amélioration de la production de la soude. Les trois procédés électrochimiques de base adoptés pour la fabrication du chlore et de la soude caustique sont : électrolyse à mercure, électrolyse à diaphragme et électrolyse à membrane [20 - 22]. La pollution de la soude par du chlore (procédé diaphragme) et les problèmes environnementaux (mercure) ont incité les producteurs de chlore à explorer une troisième voie dans laquelle la cellule d'électrolyse est compartimentée à l'aide d'une membrane échangeuse d'ions [23, 24]. La production de la soude a connu des succès avec les procédés de Solvay et Leblanc. Mais jusque-là, il reste des améliorations sur le plan statistique afin d'appréhender les interactions entre les paramètres qui concourent sur le procédé de production et leurs influences. L'avantage est d'instaurer un canal entre la chimie et l'informatique rigide sur la base de la concrétisation des études portant sur la qualité ainsi que de la quantité du produit, des réactifs et des paramètres. La statistique est une voie de contournement de

certaines dosages classiques pouvant réduire, sur le plan économique, le coût d'achat de réactifs et d'un autre côté de diminuer les risques de contact entre les personnes et les produits [25, 26]. Découlant de cette problématique, il s'agira de produire de la soude par électro-réduction de l'eau à l'aide d'une cellule électrochimique séparée par une membrane de type Nafion, échangeuse d'ions cationiques. Dans ce contexte, il nous a semblé important d'identifier et d'optimiser certains paramètres pouvant améliorer le rendement de production : intensité du courant d'électrolyse, la concentration en NaCl et le temps d'électrolyse puis d'effectuer une modélisation du procédé conduisant à une réelle édification sur son efficacité.

2. Matériel et méthodes

2-1. Équipements d'électrolyse

L'ensemble des expériences ont été réalisées à l'aide du montage suivant : l'électrode de $Ti/RuO_2 + IrO_2$ est utilisée à l'anode comme à la cathode [27]. Dans ce travail, nous avons conçu une cellule artisanale à base de plexiglas compartimentée par une membrane de type Nafion. Elle a pour dimensions 10 cm de longueur, 3,5 cm de largeur et 11 cm de hauteur. Un potentiostat-galvanostat PGZ100 modèle Voltalab 40 piloté par le logiciel Voltmaster 4 génère un courant continu qui assure le passage des électrons dans la solution. L'agitateur magnétique permet d'homogénéiser le milieu réactionnel et d'assurer la circulation du liquide entre les électrodes.

2-2. Protocole expérimental

Grâce au logiciel Voltmaster 4, on fixe la valeur du courant et le temps d'électrolyse. La solution-mère, de concentration 4 g/L a été préparée en dissolvant NaCl solide (> 99 %, Sigma-Aldrich) dans l'eau distillée. Les autres solutions ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les valeurs du pH ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre de type HI 2211 Ph/ORP Meter.

2-3. Optimisation par la méthodologie des surfaces de réponse

La matrice de Box-Behnken constituée de 3 facteurs tels que le temps d'électrolyse, la concentration en NaCl et le courant de réduction est utilisée pour dresser un plan d'expériences comprenant 17 essais dont 5 au centre. La méthodologie d'optimisation entreprise est une démarche statistique qui permet d'obtenir un maximum d'informations sur la variation d'un paramètre avec un minimum d'essais expérimentaux. Les plans de Box-Behnken utilisés dans ce cadre sont des plans de surface de réponse conçus par George Box et Donald Behnken [28, 29]. Le nombre d'expériences N à réaliser est donné par la **Relation** suivante [30] :

$$N = 2k(k-1) + r \tag{1}$$

k étant le nombre de facteurs et *r* est le nombre de répétitions des essais au centre.

L'Équation mathématique ci-dessous a permis le calcul de la réponse en fonction des facteurs :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \left(\sum_{i=1}^n b_{ii} x_i \right)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \tag{2}$$

Y étant la réponse prédite ; b_0 le coefficient constant ; b_i les coefficients linéaires ; b_{ij} les coefficients d'interaction ; b_{ii} les coefficients quadratiques et x_i, x_j sont les valeurs codées des paramètres opératoires.

Le domaine expérimental défini dans le **Tableau 1** permet de procéder à la modélisation et à l'optimisation par la méthodologie des surfaces de réponse.

Tableau 1 : Domaine d'étude de l'optimisation par plan d'expérience

Facteurs	Unités	Variables Codées	Niveaux	
			Min	Max
Temps d'électrolyse	min	A	10	60
Concentration en NaCl	g/L	B	0,5	3
Courant de réduction	mA	C	- 100	- 60

3. Résultats

3-1. Plan d'expérience

Les expériences effectuées (**Tableau 2**) ont permis d'obtenir la réponse (pH) variant entre 11,79 et 12,38. Les résultats montrent que les facteurs étudiés peuvent fortement influencer la valeur du pH et permet également de recueillir des informations qualitatives sur la pertinence du domaine expérimental choisi.

Tableau 2 : Récapitulatif des effets des différents paramètres étudiés sur le pH

Temps d'électrolyse (min) A (facteur 1)	Concentration en NaCl (g/L) B (facteur 2)	Courant de réduction (mA) C (facteur 3)	pH
35	3,00	-60	12,20
10	3,00	-80	11,94
10	1,75	-60	11,79
35	1,75	-80	12,19
60	1,75	-100	12,37
35	0,50	-60	11,93
35	1,75	-80	12,23
10	1,75	-100	11,96
35	1,75	-80	12,20
35	3,00	-100	12,37
60	1,75	-60	12,22
60	3,00	-80	12,38
35	1,75	-80	12,22
60	0,50	-80	12,04
10	0,50	-80	11,84
35	0,50	-100	12,07
35	1,75	-80	12,23

3-2. Développement du modèle mathématique

Le choix du modèle est basé sur une faible déviation standard, un coefficient de corrélation proche de l'unité, et un modèle qui ne doit pas être aliasé [31]. Le coefficient de corrélation ou de détermination est le rapport entre la variation due au modèle et la variation totale. Il fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du

modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. Une valeur de R^2 proche de 1 signifie que le modèle est en parfaite adéquation avec la réponse étudiée. L'analyse des différents modèles pour la réponse est consignée dans le **Tableau 3**. Les résultats montrent que le modèle cubique est aliasé donc ne peut pas être utilisé pour modéliser les données expérimentales. L'analyse des différents modèles étudiés (linéaire, 2FI, quadratique et cubique) montre que le modèle quadratique est le modèle plus adéquat pour prédire la réponse avec un coefficient de corrélation de 0,9845 supérieur à 78,65 % (**Tableau 3**). Le R^2 , prédit de 0,7865, est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,9645 ; c'est-à-dire que la différence est inférieure à 0,2.

3-3. Équation du modèle

Les coefficients à signe positif ont un effet synergique sur la réponse étudiée et les coefficients à signe négatif ont un effet antagoniste [32 - 34].

$$pH = 10,9814 + 1,72 A + 0,13 B - 1,1 \cdot 10^{-2} C + 1,92 \cdot 10^{-3} AB + 1 \cdot 10^{-5} AC - 3 \cdot 10^{-4} BC - 1,77 \cdot 10^{-4} A^2 - 0,034 B^2 - 4,56 \cdot 10^{-5} C^2 \tag{3}$$

Tableau 3 : Résumé du modèle statistique du pH

Source	Déviatiion standard	R^2	R^2 ajusté	R^2 prédit
Linéaire	0,0845	0,8294	0,7901	0,7106
2FI	0,0883	0,8565	0,7704	0,5438
Quadratique	0,0347	0,9845	0,9645	0,7865
Cubique	0,0182	0,9976	0,9903	

3-4. Diagnostique du modèle

Un résumé des informations pour le modèle proposé sous forme statistique de diagnostics de cas, de valeurs réelles et prédites pour le test de signification des coefficients de régression est présenté dans la **Figure 1**. Ainsi, les valeurs obtenues par les modèles (Y prédit) sont comparés à celles des données expérimentales (Y expérimentale). La **Figure 1** montre que les valeurs prédites sont proches de celles expérimentales, indiquant une correspondance entre le modèle mathématique et les données expérimentales. La corrélation entre la réponse théorique et celle expérimentale calculée par le modèle est satisfaisante.

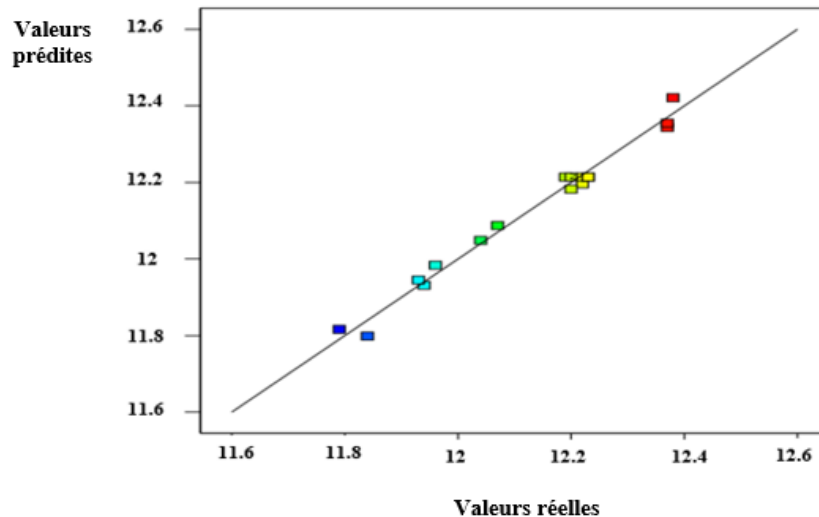


Figure 1 : Valeurs prédites en fonction de celles expérimentales du pH

Il est observé que plus de 95 % de la réponse est bien prédite par le modèle quadratique justifiant la fiabilité du modèle en accord avec les travaux obtenus par [34]. Ce choix indique que les termes ont été pris en compte dans le modèle proposé sont suffisamment significatifs pour faire des prédictions acceptables. Cependant, l'ajout d'autres termes améliorent tout de même les prédictions du modèle.

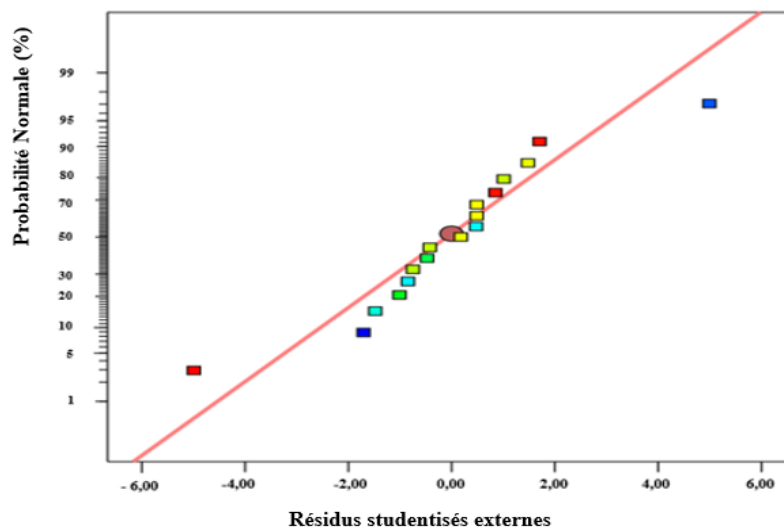


Figure 2 : Réponses expérimentales et prédites pour le pH

3-5. Analyse statistique des modèles

L'ANOVA a été utilisée pour évaluer la signification du modèle choisi ainsi les effets des principaux facteurs et leurs interactions. Les résultats obtenus (**Tableau 4**) montrent que le p-valeur du modèle choisi est inférieure à 0,05, ce qui prouve la pertinence du modèle. En outre, les résultats montrent également que les termes ayant des effets significatifs sont A, B, C, AB, A² et B². Les paramètres mesurés au **Tableau 4** nous ont permis de recueillir des informations qualitatives. Il est intéressant de noter que le temps d'électrolyse a l'effet le plus significatif sur le pH. Ce **Tableau** montre clairement que la valeur F du modèle égale à 49,29 conforte le choix du modèle. Concernant le manque d'ajustement, il faut souligner toutefois que la valeur de F égale à 7,20 indique que l'écart entre l'erreur résiduelle et celle pure est élevée.

Tableau 4 : Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique de la surface de réponse

Source	Somme des carrés	DL	Moyenne Carré	F-valeur	p-valeur	Remarques
Modèle	0,5352	9	0,0595	49,29	< 0,0001	significatif
A- Temps d'électrolyse	0,2738	1	0,2738	226,95	< 0,0001	
B- Concentration en sel	0,1275	1	0,1275	105,69	< 0,0001	
C- Courant de réduction	0,0496	1	0,0496	41,12	0,0004	
AB	0,0144	1	0,0144	11,94	0,0106	
AC	0,0001	1	0,0001	0,0829	0,7818	
BC	0,0002	1	0,0002	0,1865	0,6788	
A ²	0,0516	1	0,0516	42,81	0,0003	
B ²	0,0119	1	0,0119	9,90	0,0162	
C ²	0,0014	1	0,0014	1,16	0,3167	
Résiduel	0,0084	7	0,0012			
Manque d'ajustement	0,0071	3	0,0024	7,20	0,0433	significatif
Erreur pure	0,0013	4	0,0003			
Correction Totale	0,5436	16				

DL : Degré de Liberté

4. Discussion

4-1. Optimisation classique pour la production de la soude

4-1-1. Effet du temps d'électrolyse sur le pH

Dans un premier temps, nous avons procédé à l'optimisation de la durée de la réaction de réduction, un paramètre très influent du procédé de production de soude, dans l'intervalle de 30 à 120 min. La **Figure 3** représente l'évolution du pH en fonction du temps lors de l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl (0,5 g/L) avec agitation 200 tr/min, à température ambiante et pour un courant constant d'intensité $I = -60$ mA). Les résultats obtenus montrent une augmentation assez rapide du pH dans un premier temps entre 10 et 60 min (une heure). Cette variation du pH peut être expliquée par la migration *via* la membrane des ions Na^+ vers le compartiment cathodique. A partir de ce moment, le pH reste pratiquement constant allant de 11,42 à 11,44 et par conséquent l'augmentation de la durée n'influence pratiquement pas sur le procédé. En accord avec nos travaux précédents, ce résultat indique un temps optimal de 60 mn et prouve que l'échange d'ions Na^+ à travers la membrane a atteint son maximal. Par conséquent, cette heure sera maintenue pour le reste des expériences.

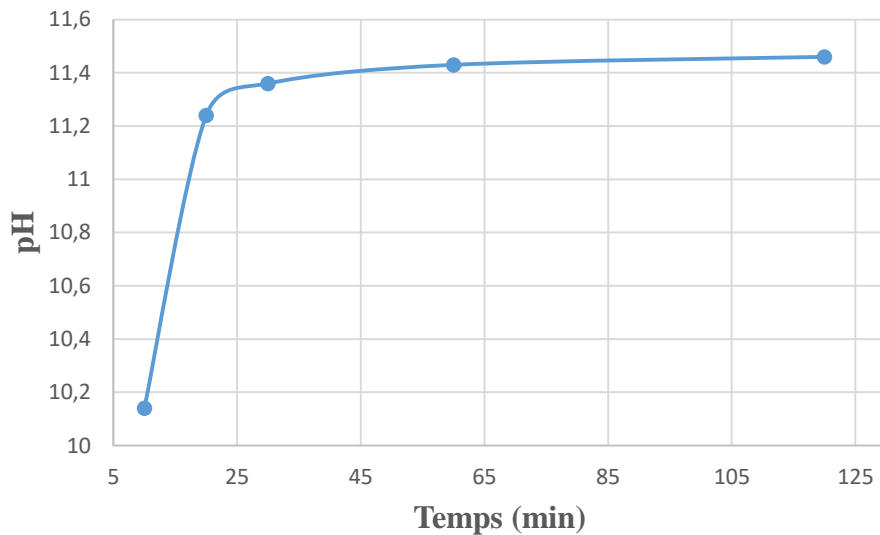


Figure 3 : Effet du temps d'électrolyse sur le pH (concentration en NaCl : 0,5 g/L, courant de réduction : - 60 mA et une agitation de 200 tr/min)

4-1-2. Effet de la concentration en sel non iodé sur le pH

Dans la suite de ce travail, nous avons entrepris une étude de l'influence de la concentration de NaCl sur le pH en fixant le temps d'électrolyse à 60 min, l'intensité du courant à - 60 mA. Les résultats obtenus montrent que le pH augmente avec l'augmentation de la concentration. En observant cette courbe, on remarque une augmentation du pH lorsque que la concentration de NaCl augmente bien qu'on note une baisse si la concentration est très élevée. Au-delà de cette valeur maximale, toute augmentation de concentration devient défavorable au procédé. Ce résultat suggère que 3 g/L est la valeur maximale à partir de laquelle la concentration n'a plus aucune influence sur le procédé, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur la dénitrification électrochimique [27].

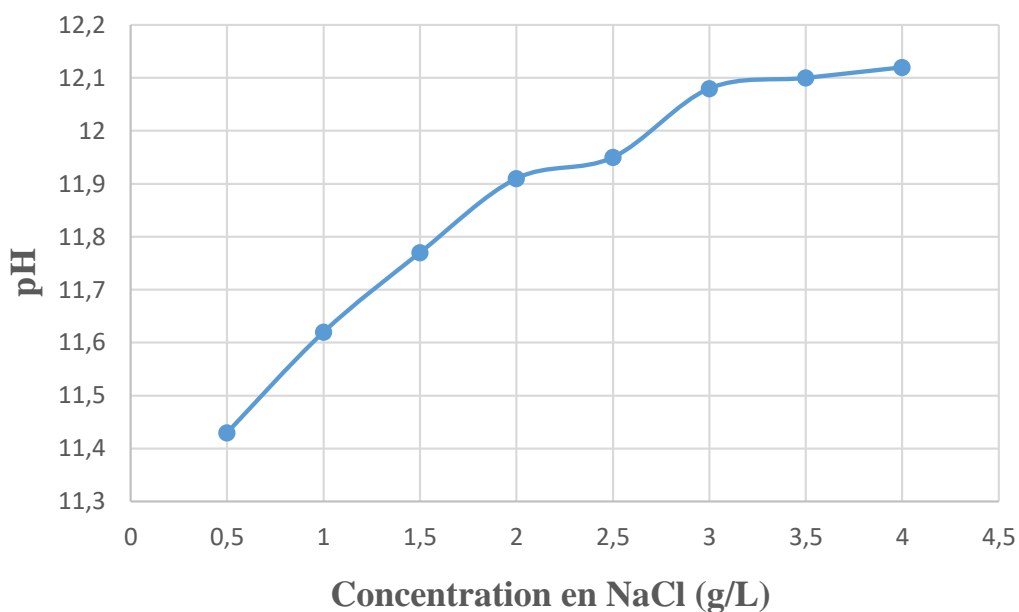


Figure 4 : Effet de la concentration en en NaCl sur le pH (temps d'électrolyse : 1 h, courant de réduction : - 60 mA et une agitation de 200 tr/min)

4-1-3. Effet de l'intensité du courant électrique sur le pH

Compte-tenu de son importance sur l'efficacité du procédé, l'intensité du courant est variée entre - 60 et -110 mA avec une concentration de NaCl de 3 g/L à température ambiante (24 °C) et pour un temps d'électrolyse à 60 min. Une variation de - 60 à -90 mA a pour effet d'augmenter considérablement le pH jusqu'à 12,3. L'élévation en valeur absolue du courant électrique augmente la quantité de charge électrique, ce qui conduit à une génération plus importante d'ions hydroxyles à la surface de l'électrode. Comme attendu, l'augmentation progressive du courant impacte positivement sur le pH jusqu'à 12,1. L'élévation en valeur absolue du courant électrique augmente la quantité de charge électrique, ce qui conduit à une réduction plus importante d'ions OH⁻ à la surface de l'électrode. Il faut souligner que le procédé n'est plus efficace lorsque le courant de réduction dépasse -100 mA. Ce résultat est conforme à ceux décrits par notre groupe sur l'optimisation des paramètres influençant le rendement de dénitrification [27].

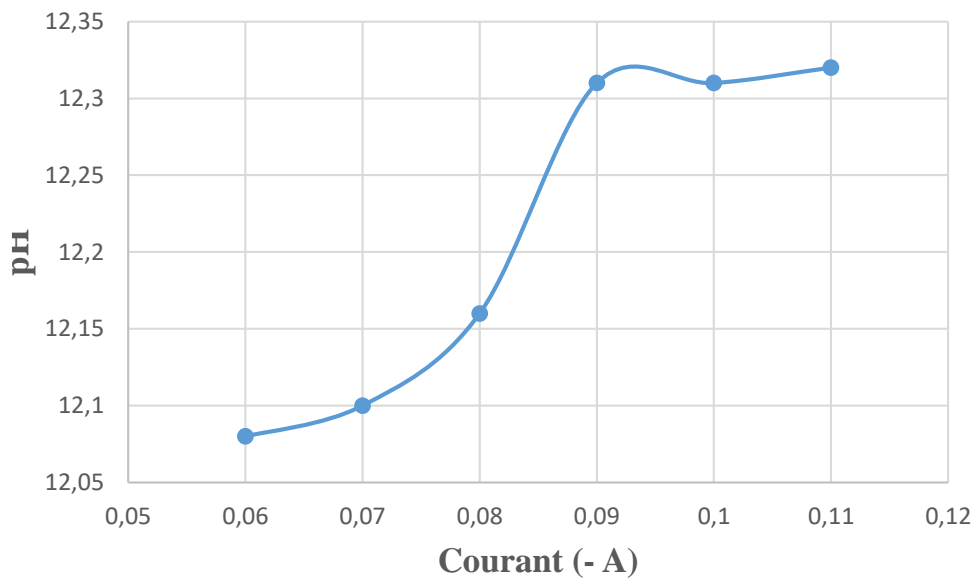


Figure 5 : Effet de l'intensité du courant électrique sur le pH (temps d'électrolyse : 1 h, concentration en NaCl : 3 g/L et une agitation de 200 tr/min)

4-2. Modélisation et optimisation du procédé par la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR)

4-2-1. Optimisation de la production de soude par la méthodologie des surfaces de réponse

L'électrochimie est l'une des voies de synthèse les plus prometteuses qui présente des avantages tant écologiques que technologiques et économiques. À cet effet, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la production de soude par électro-réduction de l'eau. Compte tenu de l'intérêt suscité par ces travaux, il apparaît important d'étendre l'étude de leur modélisation. Dans ce contexte, nous avons entrepris une étude de modélisation pour appréhender les conditions opératoires optimales de production de soude par la méthodologie des surfaces de réponses. Ce travail permet de suivre les effets significatifs des interactions sur le pH de la soude produite. Le **Tableau 4** nous montre que seul l'effet de l'interaction AB (temps et concentration) est significatif. A la lecture de ce tableau, il apparaît que le temps est le plus déterminant parmi les trois paramètres étudiés. Comme montré sur la **Figure 6**, le rendement de production de la soude s'améliore au fur du temps. Les résultats de cette figure montrent une augmentation du pH lorsque la concentration en NaCl augmente. Ce résultat démontre tout l'intérêt de la voie électrochimique dans une perspective d'automatisation du procédé.

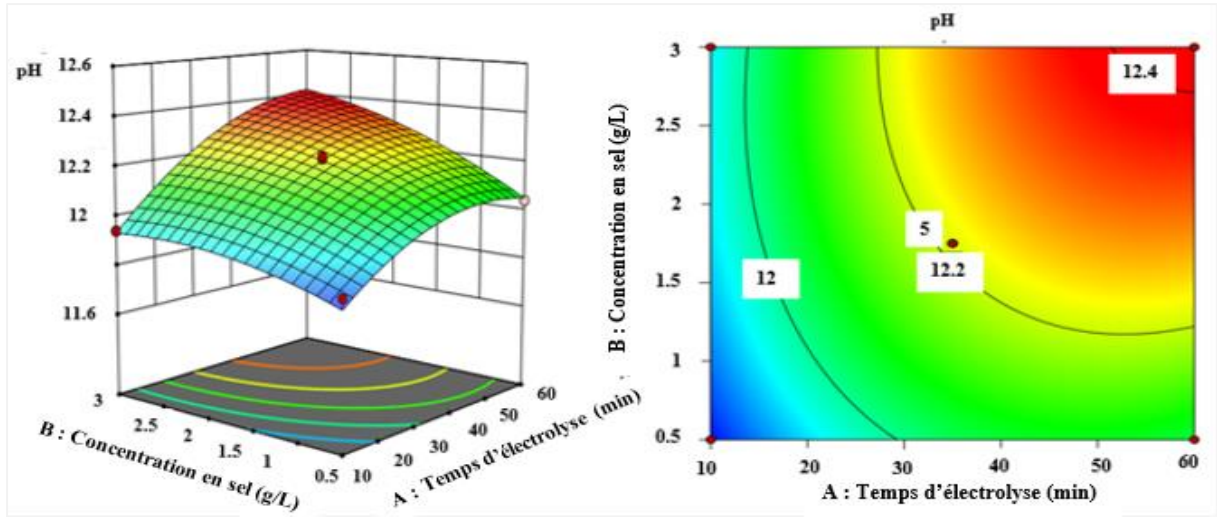


Figure 6 : Diagramme de la surface de réponse du pH en fonction de la concentration du sel et du temps d'électrolyse

4-2-2. Optimisation numérique

Dans le cadre de cette étude de modélisation, l'approche de la fonction de désirabilité (AFD) a été appliquée avec l'aide du logiciel Design Expert version 13 pour déterminer les conditions opératoires optimales de production de soude dans le domaine expérimental choisi. La valeur maximale de la désirabilité obtenue correspond aux conditions opératoires optimales du procédé. Les résultats obtenus (Figure 7) montrent que les conditions opératoires optimales du procédé correspondent à une intensité de courant de réduction de -91,77 mA, une concentration en NaCl de 2,66 g/L et un temps d'électrolyse de 52,18 min. Lorsque ces conditions sont fixées, un pH de 12,42 est obtenu. Il existe une meilleure réponse parmi tant de réponses proposées par le modèle. Afin de sortir dans cette ambiguïté, l'approche de la fonction de désirabilité a été appliquée à l'aide du logiciel. Par conséquent, la valeur maximale de pH = 12,4241 obtenue de la désirabilité correspond aux conditions optimales réunies des trois facteurs (Figure 7).

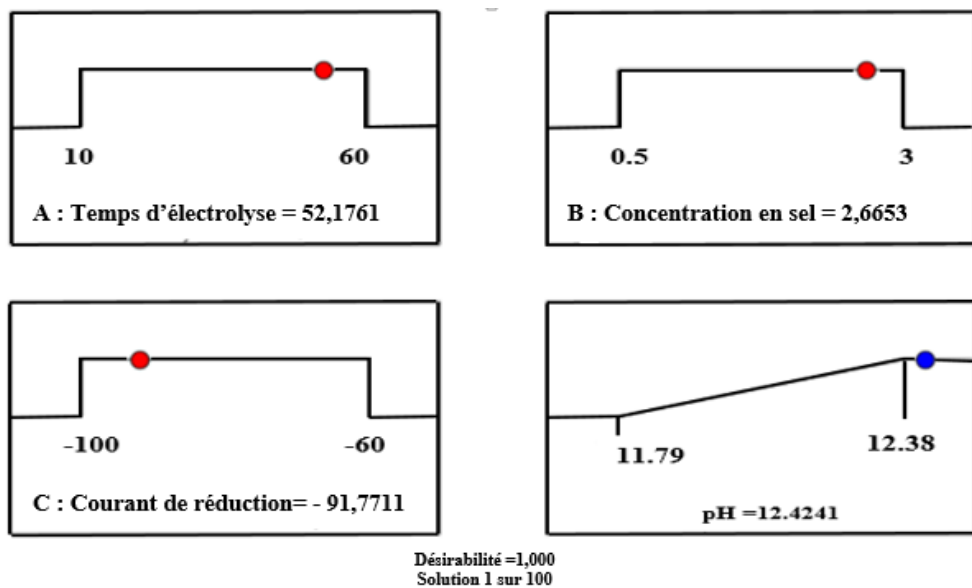


Figure 7 : Résultats optimaux du modèle

4-2-3. Validation du modèle

Dans le but de valider le modèle développé, nous avons produit de la soude dans les conditions optimales précédemment déterminées à savoir : concentration en NaCl de 2,66 g/L, un temps d'électrolyse de 52 min et une valeur d'intensité de courant de réduction de - 91,7 mA. Les résultats obtenus (**Tableau 5**) montrent que la valeur prédite est très proche de celle expérimentale. Ce résultat met en évidence un modèle valide et applicable pour la prédiction de la réponse.

Tableau 5 : Valeur expérimentale et prédite de la réponse (pH) dans les conditions optimales

Paramètres			Réponse (pH)	
Temps d'électrolyse (min)	Concentration en NaCl (g/L)	Courant de réduction (mA)	Valeur expérimentale	Valeur prédite
52	2,66	- 91,70	12,54	12,4241

5. Conclusion

L'optimisation des paramètres opératoires comme la concentration en NaCl, le temps d'électrolyse et l'intensité du courant, permet d'améliorer significativement l'efficacité du procédé. Au cours de ce travail, il a été montré également le rôle important que joue la membrane Nafion. La nécessité d'améliorer la production de soude nous a alors poussés vers la modélisation des paramètres opératoires (le temps de réaction, la concentration en NaCl et l'intensité du courant). Dans ce travail, nous avons pu montrer l'interaction significative entre la concentration et la durée de l'électrolyse sur le pH. Les résultats indiquent une réelle corrélation entre la valeur optimale (12,41) prédite par le modèle mathématique et celle obtenue expérimentalement (12,54) avec une marge d'erreur de 0,1159. Dans cette étude, le choix l'électrode de travail, le $Ti/RuO_2 + IrO_2$ se justifie à plusieurs niveaux mais il serait intéressant de situer la tendance d'autres électrodes et de pouvoir orienter des recherches plus approfondies, visant à la conception d'une électrode sur ce procédé.

Références

[1] - M. YOO, S. J. HAN, J. H. WEE, Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution, *J. Environ. Manage.*, 114 (2013) 512 - 519

[2] - H. ABDEL-WAHAB, T. GUND, Increase product quality for a car-wash shampoo concentrate, *Am. J. Appl. Chem.*, 6 (2) (2022) 31 - 35

[3] - S. A. MARZOUK, M. H. AL-MARZOUQI, M. H. EL-NAAS, N. ABDULLATIF, Z. M. ISMAIL, Removal of carbon dioxide from pressurized CO₂-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.*, 351 (2010) 21 - 27

[4] - R. FARAHMANDPOUR, K. KARIMI, J. F.M. DENAYER, M. SHAFIER, Innovative biorefineries for cleaner waste textile management towards circular economy : Techno-economic analysis, *J. Clean. Prod.*, 378 (2022) 134500

[5] - M. H. AL-MARZOUQI, S. A. MARZOUK, M. H. EL-NAAS, N. ABDULLATIF, CO₂ removal from CO₂-CH₄ gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 3600 - 3605

[6] - W. YE, J. HUANG, J. LIN, X. ZHANG, J. SHEN, P. LUIS, B. V. D. BRUGGEN, Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 144 (2015) 206 - 214

- [7] - A. A-H. I. MOURAD, A. F. MOHAMMAD, M. ALTARAWNEH, A. H. AL-MARZOUQI, M. H. EL-NAAS, M. H. AL-MARZOUQ, Effects of potassium hydroxide and aluminum oxide on the performance of a modified solvay process for CO₂ capture : A comparative study, *Int. J. Energy Res.*, 45 (9) (2021) 13952 - 13964
- [8] - A. F. MOHAMMAD, A. H. AL-MARZOUQI, M. H. EL-NAAS, M. H. AL-MARZOUQI, M. ALTARAWNEH, KOH-Based Modified Solvay Process for Removing Na Ions from High Salinity Reject Brine at High Temperatures, *Sustainability*, 13 (2021) 10200
- [9] - A. F. MOHAMMAD, M. H. EL-NAAS, M. I. SULEIMAN, M. AL MUSHARFY, Optimization of a Solvay-based approach for CO₂ capture. *Int J Chem Eng Appl.*, 7 (2016) 230 - 234
- [10] - J. MUSTAFA, A. H MOURAD, A. H AL-MARZOUQI, M. H. EL-NAAS, Simultaneous treatment of reject brine and capture of carbon dioxide : a comprehensive review. *Desalination.*, (483) (2020) 114386
- [11] - N. DIEDRICH, E. CLASSROOM, The Leblanc Process-An Educational "Escape Game", *J. Chem. Educ.*, 95 (6) (2018) 996 - 999
- [12] - Y. CHENG, P. HOU, X. WANG, P. KANG, CO₂ Electrolysis system under industrially relevant conditions, *Acc. Chem. Res.*, 55 (3) (2022) 231 - 240
- [13] - L. VIDAS, R. CASTRO, Recent Developments on Hydrogen Production Technologies : State-of-the-Art Review with Focus on Green-Electrolysis, *Appl. Sci.*, 11 (2021) 11363
- [14] - Y. JUCHAN, J. J. MYEONG, X. ZENG, Y. S. PARK, J. LEE, S. M. CHOI, Y. YIN, Non-precious electrocatalysts for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis : A mini review, *Electrochem. Commun.*, 131 (2021) 107118
- [15] - C. YINGYING, H. PENGFEI, W. XIUPING and K. PENG, CO₂ Electrolysis System under Industrially Relevant Conditions, *Acc. Chem. Res.*, 55, 3 (2022) 231 - 240
- [16] - A. C. AVCI, E. TOKLU, A new analysis of two phase flow on hydrogen production from water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, 47 (11) (2022) 6986 - 6995
- [17] - M. M. D. SANTANA, E. F ZANOELO, C. BENINCA and F. B. FREIRE, Electrochemical treatment of wastewater from a bakery industry : Experimental and modeling study, *Process Saf. Environ. Prot.*, 116 (2018) 685 - 692
- [18] - I. D. SANTOS, M. DEZOTTI and A. J. B. DUTRA, Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode, *Chem. Eng. J.*, 226 (2013) 293 - 299
- [19] - R. CHAUHAN and V. C. SRIVASTAVA, Electrochemical denitrification of highly contaminated actual nitrate wastewater by Ti/RuO₂ Anode and Iron Cathode, *Chem. Eng. J.*, 386 (2020) 122065
- [20] - J. CROOKA and A. MOUSAVIB, The chlor-alkali process : A review of history and pollution, *Environ. Forensics*, 17 (3) (2016) 211 - 217
- [21] - C. H. VANE, D. J. BERIO and G. H. TURNER, Rise and fall of mercury (Hg) pollution in sediment cores of the Thames Estuary, London, UK, Earth, *Environ Sci Trans.*, 105 (2015) 285 - 296
- [22] - S. H. ESLAMI, M. DEYLAMI, S. S. MOHAGHEGH, G. H. MONTAZERI, Investigation of Producing Chlorine with Electro Dialysis Method and the Effect of Operating Parameters A.R.Zahedipoor, *Am. J. Oil Chem. Technol.*, 1 (6) (2013) 17 - 26
- [23] - K. S. AGRAWAL, Rate of absorption and interfacial area of chlorine into aqueous sodium hydroxide system, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 7 (7) (2013) 694 - 701
- [24] - S. RAGHU and C. A. BASHA, Dye Destruction and Simultaneous Generation of Sodium Hydroxide Using a Divided Electrochemical Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 5277 - 5283
- [25] - K. P. SINGH, S. GUPTA, A. K. SINGH and S. SINHA, Experimental design and response surface modeling for optimization of Rhodamine B removal from water by magnetic nanocomposite, *Chem. Eng. J.*, 165 (2010) 151 - 160

- [26] - D. XIN-HUI, C. SRINIVASAKANNAN, W.-W. QU, W. XIN, P. JIN-HUI and Z. LI-BO, Regeneration of microwave assisted spent activated carbon : process optimization, adsorption isotherms and kinetics, *Chem. Eng. Process.*, 53 (2012) 53 - 62
- [27] - G. DIOUF, A. K. D. DIME, M. B. BOYE, I. BALDE, C. KANE et M. FALL, Optimisation des paramètres influençant le rendement de la dénitrification électrochimique de l'eau par l'électrode de Ti/RuO₂ + IrO₂, *Afrique Science*, 20 (4) (2022) 1 - 10
- [28] - D. T. C. NGUYEN, T. V. TRAN, A chemometric approach based on Box—Behnken and response surface methodology for design and optimization of ciprofloxacin adsorption from water, *Chem. Pap.*, 76 (2022) 4873 - 4883
- [29] - D. LALITENDU, K. PRAVEEN, A. O. JASON and J. C. JOHN, Adsorption of *p*-cresol on granular activated carbon, *CIGR J.*, 14 (4) (2012) 37 - 49
- [30] - A. MANASE, Optimization of tea waste activated carbon preparation parameters for removal of cibacron yellow dye from textile wastewaters, *Int. J. Adv. Eng. Res. Sci.*, 1 (4) (2012) 50 - 56
- [31] - M. GEBRESEMATI, N. GABBIYE and O. SAHU, Sorption of cyanide from aqueous medium by coffee husk : Response surface methodology. *J. Appl. Res. Technol.*, 15 (1) (2017) 27 - 35
- [32] - L. BRAHMI, F. KAOUAH, F. BOUMAZA, M. TRARI, Response surface methodology for the optimization of acid dye adsorption onto activated carbon prepared from wild date stones. *Appl. Water Sci.*, 9 (8) (2019) 1 - 13
- [33] - Z. A. GHANI, M. S. YUSOFF, N. Q. ZAMAN, M. F. M. A. ZAMRI, J. ANDAS, Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *J. Waste Manag.*, 62 (2017) 177 - 187
- [34] - R. ELMOUBARKI, M. TAOUFIK, A. MOUFTI, H. TOUNSADI, F. Z. MAHJOUBI, Y. BOUABI, S. QOURRZAL, M. ABDENNOURI, N. BARKA, Box-Behnken experimental design for the optimization of methylene blue adsorption onto Aleppo pine cones, *J. Mater. Environ. Sci.*, 8 (6) (2017) 2184 - 2191