

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

M^{elle} ACHOURI Latifa

M^r TOULOUM Hocine

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème

*Modélisation et optimisation par les plans
d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique
directe de la tétracycline sur une électrode en feutre
de carbone*

Soutenue publiquement le 26 /06/ 2013

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
Mme AISSANI F.	Professeur à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Présidente
Mr BOUDRAHEM F.	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Examineur
Mr SMADI L.	Maître Assistant à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Examineur
Mr YAHIAOUI Idris	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Rapporteur

Résumé

La dégradation d'un antibiotique (Tétracycline) par le procédé d'oxydation électrochimique sur une électrode en feutre de carbone, dans une cellule électrochimique à un seul compartiment et à trois électrodes; a fait l'objet de cette étude. Le principal objectif visé par ce travail est la modélisation et l'optimisation de ce même procédé par les plans d'expériences. Pour ce faire, nous avons opté pour deux modèles:

- le premier est un polynôme de 1^{ère} degré, élaboré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce modèle nous a permis de trouver le lien qui existe entre le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (y) et les trois paramètres opératoires ayant une influence sur le l'oxydation électrochimique de la tétracycline sur l'électrode de feutre de carbone à savoir (la durée d'électrolyse, l'intensité du courant et la concentration initiale en tétracycline).
- le deuxième, est un polynôme de second degré obtenu à partir d'un plan composite centré. Ce modèle nous a permis d'une part, de tracer les surfaces de réponse et les courbes iso-réponse et d'autre part, d'accéder aux différentes combinaisons des paramètres opératoires étudiés permettant d'obtenir un taux d'abattement en DCO choisi.

Mots Clés : Antibiotiques, Tétracycline, Oxydation électrochimique, feutre de carbone, Méthodologie des plans d'expériences.

Abstract

This study concerns the application of electrochemical oxidation process on the carbon felt electrode to treatment of wastewater containing toxic and/or persistent organic pollutants such as tetracycline. The influence of the several parameters (electrolysis time, current intensity and initial concentration of tetracycline) on the yield abatement of chemical oxygen demand (COD) are investigated statistically by the experimental design in view of industrial application. The estimation and the comparison of the effects of these parameters are realized by using a two-level factorial design and a central composite design methodology are employed to determine the optimum conditions for the yield the yield abatement of COD.

Keywords: Antibiotics, tetracycline, Electrochemical oxidation, carbon felt electrode, Central Composite Design

Remerciements

Nous remercions dieu, le tout puissant, de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à M^r YAHIAOUI pour son encadrement, son aide très précieuse, ses encouragements et conseils.

Nos vifs remerciements vont à M^{me} AISSANI, M^r BOUDRAHEM et M^r SMADI qui ont bien voulu nous faire l'honneur et le privilège d'accepter d'examiner ce travail.

Un grand merci à nos parents, qui nous ont toujours soutenu et accompagner dans nos études et qui nous ont tout fait pour que nous réussissons.

Nous remercions nos ami(e)s et compagnons de laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), pour les bons moments qu'on a passés ensemble, nous remercions aussi l'ensemble de nos camarades de la promotion Master Génie de l'Environnement, ainsi que tous les enseignants ayant contribué à notre formation.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.

Dédicaces

Avec ma grande gratitude, je dédie, ce modeste travail :

*Aux êtres les plus Chers, mes parents qui m'ont toujours soutenu
et accompagné dans mes études*

A mes grands parents

A mes frères (Yacine & Hakim)

A mes oncles et leurs familles

A mes proches et à mes amis(es)

*A mes camarades de la promotion Master Génie de
l'environnement (2012/2013)*

*A tous ceux qui ont veillé à mon instruction,
tous paliers confondus.*

T.hocine

Dédicaces

Je dédie, ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Mes sœurs 'Samira & Lila'

Mon frère 'Bachir'

Ma belle sœur 'Siham'

A tous mes amis 'Fares, Lilia, Imène, Hocine, ...'

Latifa ...

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x)	8
--	---

Chapitre II : Plans d'expériences

Figure II.1 : Variables centrées réduites	19
Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	21
Figure II.3 : Plan composite à deux facteurs ($k = 2$)	28

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III.1 : Structure chimiques de la tétracycline	34
Figure III.2 : Dispositif électrochimique.....	35

Chapitre IV : Modélisation et optimisation

Figure IV.1 : Comparaison entre les valeurs prédites et celle données par l'expérience	43
Figure IV.2 : Diagramme des résidus	44
Figure IV.3 : Courbes d'interaction	45
Figure IV.4 : Surface de réponse et courbe iso-réponse dans plan x_1 et x_3 (temps d'électrolyse et la concentration initiale en TC)	48
Figure IV.5 : Surface de réponse et courbe iso-réponse dans le plan x_2 et x_3 (intensité du courant et la concentration initiale en TC)	49
Figure IV.6 : Surface de réponse et courbe iso-réponse dans le plan x_1 et x_2 (temps d'électrolyse et intensité du courant)	50

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans..... plusieurs pays européens.....	3
Tableau I-2 : Les effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes	5

Chapitre II : Plans d'expérience

Tableau II-1 : Matrice de planification des expériences d'un plan 2^3	22
Tableau II-2 : Valeurs de ω et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite	31

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des composés cibles... ..	34
--	----

Chapitre IV : Modélisation et Optimisation

Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveau	37
Tableau IV-2 : Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux ($2^{k=2}$)	38
Tableau IV-3 : Matrice des essais au centre du domaine	39
Tableau IV-4 : Coefficients du modèle	39
Tableau IV-5 : Valeurs de t_j	40
Tableau IV-6 : matrice des essais en étoile	46

Liste des abréviations

TC: Tétracycline

[TC]₀: Concentration initiale en tétracycline

I: Intensité du courant

t_e: Durée d'électrolyse

NS: Non Spécifie

DCO: Demande Chimique en Oxygène

CMEO: Concentration Minimale avec Effet Observé

CL₅₀ : Concentration Létale causant la mortalité de 50% des individus testés

CE₅₀: Concentration avec Effet sur 50% des individus testés

CSEO: Concentration Sans Effet Observé

Sommaire

Liste des figures

Listes des tableaux

Liste des abréviations

Introduction 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Pollution par les antibiotiques..... 3

I.2 Tétracycline..... 4

I.2.1 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement..... 4

I.3 Procédés électrochimiques..... 5

I.3.1 Oxydations indirectes..... 7

I.3.2 Oxydation directe 7

I.3.3 Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO_x) 8

I.3.4 Nature des électrodes de travail 11

I.4 Principaux Paramètres influençant sur la dégradation des antibiotiques..... 11

I.4.1 Influence de la concentration initiale des antibiotiques 11

I.4.2 Influence de la densité du courant 12

I.4.3 Influence de la température..... 13

I.4.4 Influence du pH..... 13

Références bibliographiques 14

Chapitre II : Plans d'expérience

II.1 Présentation des plans d'expériences.....	17
II.2 Principe	17
II.3 Formules de codage	18
II.4 Modélisation par les plans d'expériences	19
II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (2k)	21
II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle	23
II.4.1.2 Analyse statistique	24
II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients	24
II.4.1.2.2 Validation du modèle.....	25
II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses	28
II.4.2.1 Plans composites centrés	28
Références bibliographiques	32

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1 Structures et caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline	34
III.2 Matériels relatifs au traitement électrochimique.....	35
III.2.1 L'Electrolyse	35
III.2.2 Electrodes de travail	35
III.3. Mesure de la DCO.....	36

Chapitre IV : Modélisation et optimisation

IV.1. Modélisation.....	37
IV.1.1. Plan d'expérimentation	37
IV.1.2. Elaboration du modèle de premier degré	38
IV.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle	39
IV.1.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression	39
IV.1.3 Elaboration du modèle du second degré	46
IV.1.3.1 Optimisation	46
Conclusion	51
Annexe	

Introduction

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans la hausse de qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes et stimuler la croissance d'élevage agricoles et aquatiques. L'utilisation croissante des antibiotiques dans l'élevage intensif tels que les tétracyclines engendrent des apports continus dans l'environnement. Ces antibiotiques peuvent occasionner des impacts et des effets nocifs chez des organismes terrestres et aquatiques.

La plupart des composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation majeure de ces dernières années en raison des perturbations importantes constatées sur la faune et la flore. L'apparition anarchique de ces composés émergents et persistants en dépit d'une réglementation de plus en plus contraignante, rendent nécessaire le développement de nouveaux procédés de traitement dédiés plus particulièrement à ces effluents réfractaires tout en restant financièrement acceptables.

Les recherches actuelles s'orientent vers des techniques les plus efficaces pour le traitement de ces polluants organiques faisant ainsi appel aux procédés d'oxydation avancée parmi lesquels le traitement électrochimique se révèle particulièrement prometteur.

Depuis ces dernières années, les procédés d'oxydation électrochimiques ont suscité beaucoup d'intérêt, principalement grâce à leur simplicité de mise en œuvre, mais surtout en raison de leur grande efficacité. Ils semblent à ce titre, être une alternative intéressante pour le traitement de composés organiques bio-réfractaires.

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la dégradation de la tétracycline par oxydation électrochimique sur le feutre de carbone. Le principal objectif visé par ce travail est la modélisation et l'optimisation de ce même procédé par les plans d'expériences. Pour ce faire, nous avons opté pour deux modèles:

- le premier est un polynôme de 1^{er} degré, élaboré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce modèle nous permettra de trouver le lien qui existe entre le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (y) et les trois paramètres opératoires ayant une influence sur le l'oxydation électrochimique de la tétracycline sue l'électrode de feutre de carbone à savoir (la durée d'électrolyse, l'intensité du courant et la concentration initiale en tétracycline).
- le deuxième, est un polynôme de second degré obtenu à partir d'un plan composite centré. Ce modèle nous permattra d'une part, de tracer les surfaces de réponse et les courbes iso-réponse et d'autre part, d'accéder aux différentes combinaisons des paramètres opératoires étudiés permettant d'obtenir un taux d'abattement en DCO choisi.

Ce travail est présenté en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les polluants antibiotiques, leur impact environnemental, suivi par la présentation du procédé d'oxydation électrochimique, et un certains nombre de travaux ayant trait à la dégradation électrochimique des antibiotiques.

Nous présentons, dans le deuxième chapitre les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Nous avons mis l'accent sur le plan factoriel complet à deux niveaux et sur le plan composite centré choisis pour d'écrire le processus de dégradation directe de la tétracycline.

Le dispositif expérimental et le protocole opératoire ainsi que la mesure de la demande chimique en oxygène ont été présenté dans le troisième chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les modèles mathématiques aux quels nous avons abouti, ainsi que les résultats de l'optimisation.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats importants obtenus, clôture ce mémoire.

I.1 Pollution par les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont particulièrement préoccupants [1]. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng L⁻¹ au mg L⁻¹ [2-4]. Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Les données quantitatives par produit sont indispensables pour faire une évaluation globale des risques, mais malheureusement seulement quelques statistiques sont disponibles. Le Tableau 1-4 donne le tonnage et la proportion de quelques classes d'antibiotiques à usage vétérinaire [4-6].

Tableau I-1 : Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens [4-6].

Groupe d'antibiotiques	Danemark	Finlande	France	Hollande	Suède	Royaume Uni
Aminoglycosides	11.6 (10%)	0.3 (2%)	77 (6%)	9 (2%)	0.6 (4%)	22 (5%)
Amphénicols, Phénicols	0.3 (0,3%)	NS	5.2 (0.4%)	NS	NS	NS
β-lactames et Cephalosporines	34.5 (30%)	8.7 (62%)	112 (9%)	45(10%)	9.6 (60%)	63 (13%)
Fluoroquinolones et Quinolones	0.4 (0.3%)	0.1 (0.6%)	20 (1.6%)	7 (1.5%)	0.2 (1%)	1.1 (0.2%)
Macrolides et Lincosamides	16 (14%)	0.5 (3.7%)	96 (8%)	24 (5%)	1.1 (7%)	59 (12%)
Sulfonamides et Triméthopriime	12.7 (11%)	2.3 (16%)	240 (19%)	93 (21%)	2.9 (18%)	77 (16%)
Tétracyclines	30 (26%)	1.3 (8.9%)	638 (50%)	269 (59%)	1.3 (8%)	243 (51%)
Autres antibiotiques	8.4 (7%)	1 (7%)	82 (6.5%)	6 (1.3%)	0.4 (2%)	11 (2.3%)
TOTAL	114	14.2	1270	453	16.1	476

Les antibiotiques sont des molécules biologiquement actives et persistantes. Les sources ponctuelles majeures de rejets d'antibiotiques sont les hôpitaux et les élevages où les flux et les concentrations d'antibiotiques qu'ils rejettent sont considérables. Divers produits pharmaceutiques sont utilisés dans les élevages car les éleveurs sont amenés à utiliser des désinfectants (composés iodés,..), des antifongiques (natamycine, nystatine..) pour le nettoyage et des antibiotiques. Malgré leur interdiction comme facteur de croissance, les antibiotiques sont utilisés en grandes quantités en élevage surtout en action préventive et curative. Quatre familles d'antibiotiques (tétracycline, sulfamides, bêta-lactamines et macrolides) sont majoritairement retrouvées. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu [7,8] La tétracycline représente une grande partie des ventes.

I.2 Tétracycline

Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline [6]. Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [7]. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication.

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de la chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoire et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails. L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes fongiques affectant les végétaux et les cultures céréalières. En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des maladies infectieuses affectant les poissons.

I.2.1 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement

Dans les sols et les sédiments, les antibiotiques tétracyclines sont considérés comme très mobiles du fait qu'ils sont très solubles (230 à 630 mg/L). Les tétracyclines sont reconnues comme persistantes dans les sols et les sédiments et les temps de résidence de ces substances varient en fonction des conditions physico-chimique locale des milieux. De manière générale, les demi- vie estimées ou mesurées des tétracyclines dans les sols sont inférieures à 360 jours

et varient entre 9 et 1620 jours dans les sédiments [9]. Les effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes sont donnés dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes

Molécules	Organismes testés	Toxicités	Durée des tests	Effets observés	Références	
Tétracycline	Daphnia magna	CSEO= 340 mg/L	96 h	inhibition de la mobilité	Carlsson et al.[10]	
	Salvelinus namaycush	CL ₅₀ = 220 mg/L	96 h	Mortalité	Webb [11]	
	Morone saxatilis	CL ₅₀ > 182 mg/L	96 h	Mortalité		
	Vibrio fisheri (bactérie)	CE ₅₀ = 25µg/L	24h	inhibition de la biosynthèse des protéines	Backhaus et Grimme[12]	
	Selenastrum capricornutum	CE ₅₀ = 2.2 mg/L	7 jours	inhibition de la croissance	Halling-Sorensen et al. [13]	
	Lemma minor	CME0= 1µg/L	5 jours	Stimulation de croissance		
			CE ₅₀ = 1.06 mg/L	7 jours	inhibition de la croissance	Pamonti et al. [14]
	Synechocystis sp.	CME0= 10µg/L	5 jours	inhibition de la croissance		
	Bactéries sol	CME0= 1-10µg/L	Non Spécifiée	inhibition de la croissance	Thiele-Bruhn [15]	
	Boues municipales	CE ₅₀ = 0.08 mg/L	21 jours	inhibition de la reproduction	Wollenberger et al.[16]	

I.3 Procédés électrochimiques

Jusqu'à présent, de nombreux procédés physiques comme l'adsorption, la floculation, l'électro-floculation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration ou la coagulation ont été testés. Le principal inconvénient est lié au caractère non destructif de ces procédés. En effet, il y a seulement transfert du polluant d'une phase vers une autre phase. Une destruction des polluants peut être envisagée en utilisant les procédés d'oxydation avancée (POA), basés sur la formation de radicaux hydroxyles, faciles à produire, non sélectifs, et très réactifs, qui permettent une oxydation des polluants en CO₂ et H₂O. La grande réactivité et l'absence de

sélectivité des radicaux hydroxyles produits, ainsi que le coût de ces procédés, constituent les principaux inconvénients des POA. La génération de radicaux hydroxyles peut également se faire par voie électrochimique, procédé largement utilisé pour la dépollution d'effluents industriels, mais qui ont été assez peu mis en œuvre dans le cadre de procédés intégrés. Les procédés d'oxydation électrochimique sont cependant prometteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tous types d'effluents. Ils sont compatibles avec des applications environnementales, car l'électron est le seul réactif utilisé. Par ailleurs, une dégradation électrochimique peut également être considérée dans le cas où le composé cible est électroactif. Bien que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peuvent être importants, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [17-20]:

- l'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et solides et ce dans une large gamme de capacité de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants ;
- les processus électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celles des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique ;
- l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

Les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique. Les principaux procédés étudiés pour le traitement des composés organiques récalcitrants sont :

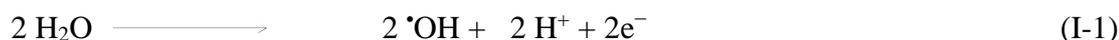
- les oxydations indirectes ;
- les oxydations directes.

I.3.1 Oxydations indirectes

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles [21-23] ont été développées durant ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Le procédé électro-Fenton qui se distingue des autres Procédés d'Oxydation Avancée (POA) par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ en milieu homogène est considéré comme une oxydation indirecte. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du H_2O_2 . Quant à l'ion ferreux, il est régénéré continuellement par un cycle d'oxydoréduction [21,22]. Il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique, à cause de la faible concentration en ions ferreux ou ferriques utilisés comme catalyseur. La nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3 [21-23] est l'un des inconvénients majeur de ce procédé. C'est une technique qui dépend fortement du pH de l'effluent à traiter.

I.3.2 Oxydation directe

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par oxydation de l'eau (Eq. I-1).



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimension [24] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique (MO_x). Elles peuvent être classées comme électrodes actives ou électrodes non-actives, suivant leur nature chimique. Les électrodes actives permettent l'oxydation sélective des composés organiques via la formation d'un oxyde métallique dont le degré d'oxydation du métal est plus élevé (MO_{x+1}). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique RuO_2 ou IrO_2 . Par contre, pour les électrodes non actives, la formation d'oxyde métallique dont le degré d'oxydation est le plus élevé pour le métal n'est pas possible (cas des électrodes de types SnO_2 et PbO_2). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés.

I.3.3 Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO_x)

Le schéma réactionnel général, proposé par Cominellis [25], pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) est représenté sur la figure I.1. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

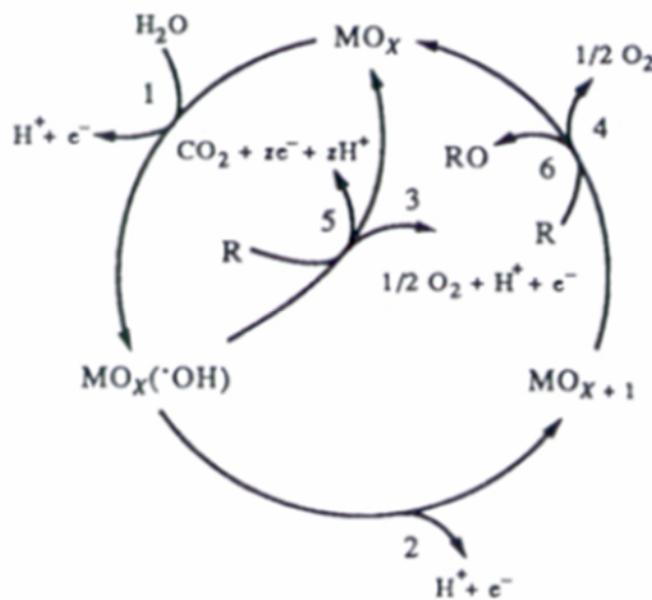
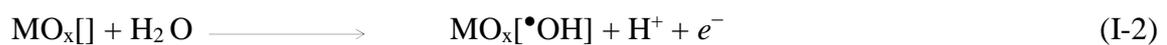


Figure I.1 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) [25]

Dans la première étape (1), H₂O (ou OH) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

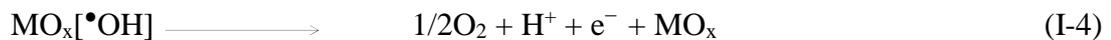


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur MO_{x+1} :



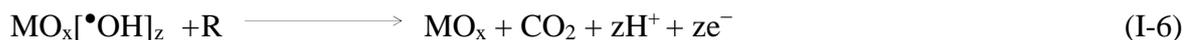
Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($\text{MO}_x[\bullet\text{OH}]$), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO).

En absence de composés organiques oxydables, ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4) :



En présence de composés organiques par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

- Une attaque électrophile du radical hydroxyle (oxygène actif physisorbé) sur le composé organique qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode (étape 5) :



- L'oxydation du composé organique par l'oxyde supérieur (oxygène actif chimisorbé) qui conduit généralement à la formation sélective d'espèces oxydées (conversion) (étape 6) :



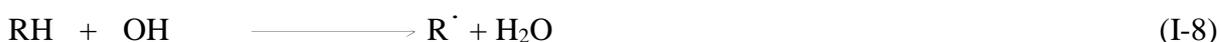
Selon ces mécanismes :

- La conversion de composés organiques (oxydation sélective) se produit sur les oxydes supérieurs (MO_{x+1}). Les oxydes comme IrO_2 ou RuO_2 , qui présentent une grande concentration de vacances en oxygène dans leur réseau, forment aisément ces oxydes supérieurs. Avec ce type d'oxyde, il a été montré qu'une partie de l'oxygène dégagé à l'anode provenait en fait de l'oxygène présent dans le réseau de l'oxyde (MO_{x+1}).

- Pour qu'il y ait combustion des composés organiques, la concentration en radicaux hydroxyles adsorbés sur l'anode doit être élevée. Les oxydes présentant peu de vacances en oxygène dans leur réseau, comme SnO₂ et PbO₂, se sont révélés les plus actifs vu leur faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces oxydes présentent un degré d'oxydation du cation très élevé et/ou contiennent un excès d'oxygène dans le réseau, à la suite du dopage de l'oxyde avec un autre métal possédant un degré d'oxydation plus élevé.

D'après la littérature, le mécanisme de dégradation pourrait aussi être radicalaire. La production de radicaux hydroxyles conduit à une réaction homogène au sein de la solution électrolytique. Dans ce cas, des radicaux organiques produits comme intermédiaires lors de l'étape d'oxydation, diffuseraient vers la solution pour réagir avec l'oxygène ou d'autres molécules organiques. Comninellis [25] a proposé le schéma réactionnel suivant :

- Formation d'un radical organique par réaction avec un radical hydroxyle selon une réaction d'abstraction d'hydrogène :



- Réaction du radical organique ainsi formé avec l'oxygène produit à l'anode :



- Réaction du radical formé à l'équation précédente avec une autre molécule organique produisant un hydroperoxyde organique et un nouveau radical organique :



Les peroxydes organiques ainsi formés sont relativement instables, leur décomposition se réalisant souvent par des cassures moléculaires qui produisent de nouveaux intermédiaires à nombre de carbones moindre. Cet enchaînement de réactions se prolonge rapidement jusqu'à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.

I.3.4 Nature des électrodes de travail

En général, pour atteindre l'oxydation de composés toxiques, il est essentiel de fixer des potentiels d'électrode suffisamment élevés. La limite supérieure sera fixée en fonction de la stabilité de l'anode et l'apparition des réactions secondaires telles que le dégagement d'oxygène, ce qui diminue le rendement en courant. Par conséquent, le matériau d'anode doit avoir une surtension élevée en oxygène pour la réaction de dégagement. Par exemple, le dioxyde de plomb, les oxydes métalliques et électrodes de bore dopé au diamant qui possèdent cette propriété, sont largement utilisés dans les oxydations à des potentiels élevés (POAs) [20].

- Chaque matériau d'anode est le siège d'une compétition entre la physisorption de radicaux $\cdot\text{OH}$ (Processus de combustion) et la chimisorption d'atome d'oxygène (Processus de conversion).
- Le matériau des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant à des potentiels donnés.

I.4 Principaux paramètres influençant sur la dégradation des antibiotiques

Le procédé d'oxydation électrochimique qui est simple dans son principe, fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation est indispensable pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres, on trouve [20] :

- le type d'électrode utilisée,
- le courant ou potentiel appliqué,
- la concentration initiale en polluant organique,
- la température,
- le pH de la solution électrolytique.

I.4.1 Influence de la concentration initiale des antibiotiques

La concentration initiale en polluant est un paramètre très important dans le traitement des eaux résiduaires. L'étude de l'influence de la concentration initiale en polluant sur le rendement du processus électrochimique a été étudiée par différents chercheurs.

Ferrag-Siagh et al. [26] ont rapporté dans leur étude concernant la dégradation de la tétracycline par le procédé d'électro-fenton en présence d'une électrode en feutre de carbone que l'augmentation de la concentration initiale réduit le taux de dégradation de l'antibiotique.

Yahiaoui et al. [27] ont eux aussi étudié l'influence de la concentration initiale en tétracycline sur le procédé d'oxydation électrochimique sur une électrode de type Pb/PbO₂. Les auteurs rapportent que l'augmentation de la concentration initiale en tétracycline influe négativement sur le rendement de dégradation et ils attribuent ce phénomène d'une part, à la saturation de la surface de l'électrode de travail par la molécule cible et d'autre part, il peut s'expliquer par la forte concurrence entre la molécule cible et les sous-produits formés lors du traitement électrochimique pour la consommation des groupements hydroxyles.

Les résultats des travaux menés par Brillas et al. [28] sur la dégradation du paracétamol par oxydation anodique sur une électrode en diamant dopé au bore (DDB), montrent bien l'effet défavorable de l'augmentation de la concentration initiale en paracétamol sur le taux de dégradation. Les mêmes conclusions ont été tirées par Wu et al. [29] qui ont étudié la dégradation de la tétracycline par voie électrochimiques en utilisant une cathode de type feutre-carbone-feutre et Ti/RuO₂-IrO₂ comme Anode. Ces auteurs attribuent cette diminution de la vitesse de dégradation à l'effet compétitif entre la molécule cible et les sous produits formés pour la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$. Les mêmes conclusions ont été tirées par les travaux de Loaiza [30] qui portent sur l'oxydation de l'ibuprofène lors du traitement par oxydation anodique avec l'anode BDD.

I.4.2 Influence de la densité du courant

La densité du courant est un paramètre très important pour l'oxydation de composés organiques, elle joue un rôle principal dans le processus d'oxydation anodique. L'augmentation de la densité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de la dégradation des composés organiques [6]. L'accélération de la dégradation associée à l'augmentation du courant s'explique par une production plus importante en radicaux $\cdot\text{OH}$: générés par l'oxydation de l'eau. Cette augmentation admet une limite au-delà de laquelle on observe une inhibition de la réaction de dégradation des polluants en solution [6].

L'effet de la densité du courant sur la dégradation de tétracycline a été examiné par Hui Zhang et al. [31] ont observé une augmentation de la minéralisation de la tétracycline avec l'augmentation de la densité du courant dans l'intervalle compris entre 15 et 70 mA cm⁻²

Yahiaoui et al.[27], Ferrag-Siagh et al. [26] et Wu et al. [29] ont observé une augmentation du taux de dégradation de la tétracycline avec l'augmentation de la densité de courant.

I.4.3 Influence de la température

Une étude récente conduite par Yahiaoui et al. [27] sur la dégradation électrochimique de la tétracycline utilisant une électrode de type Pb/PbO₂; a montré que l'augmentation de la température de la solution électrolytique n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation de la tétracycline pour les faibles concentrations par contre, l'effet de ce paramètre est très important pour des concentrations initiales élevées.

I.4.4 Influence du pH

L'étude menée par Li and Kaihui [32] sur l'effet du pH de la solution électrolytique sur l'oxydation électrochimique de la tétracycline en présence d'anodes de type Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ a montré que le pH optimal est 2.

Références bibliographiques

- [1] C. Boillot, C. Bazin, F. Tissot-Guerras, J. Droguet, M. Perraud, J.C. Cetre, 2008. Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Sci. Total Environ.*, 403, 113-129.
- [2] T. Heberer, 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- [3] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate and risks*. Ed. Springer, Berlin, Germany, 2001.
- [4] K. Kümmerer, M. Meyer, T. Steger-Hartmann, 1997. Biodegradability of the anti-tumouragent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res.*, 31, 2705-2710.
- [5] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2010, France.
- [6] I. Yahiaoui, Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [7] S. Yahiat, Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré: Photocatalyse-Biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2010.
- [8] N. Prado, Gestion globale du lisier frais par bioréacteur à membranes immergées -impact et devenir des antibiotiques vétérinaires au sein du réacteur. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2008.
- [9] BIAM (2001). Banque d'information automatisées sur les médicaments . site internet officiel de la BIAM, <http://www.biam2.org>.
- [10] C. Carlsson, A.K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kuhler, 2006. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients . *Sci. Total Environ.*, 364, 67–87.
- [11] S. Webb, 2001. A data bases perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals. Aquatic risk characterization. In: Kummerer, K. (Ed.), first edition,

- Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks, Springer-Verlag, Berlin, p. 205-219.
- [12] T. Backhaus, L. H. Grimme, 1999. The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, vol. 38, no 14, p. 3291-3301.
- [13] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, S. E. Jorgensen, 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
- [14] F. Pamonti, A.G. Netting, D. CalamarI, B. A. Neilan, 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, vol. 67, no 3, p. 387-396.
- [15] S. Thiele-Bruhn, 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 166, no 2, p. 145-167.
- [16] L. Wollenberger, B. Halling-Sorensen, K. O. Kusk, 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, vol. 40, no 7, p. 723- 730.
- [17] M. I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organo phosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194, 166-175.:
- [18] S. Chiron, A. R. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, 2000. Pesticide chemical oxidation: state of the art. *Water Research*, 34, 366-377.
- [19] T. Oppenländer, 2003. *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH.
- [20] I. Yahiaoui, Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [21] A.M. Oturan, E. Brillas, 2007. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 1-18.
- [22] E. Guivarch, N. Oturan, A.M. Oturan, 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 1, 165-168.
- [23] M. Panizza, G. Cerisola, 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *water Res.*, 43, 339-344.

- [24] C. A. Basha, E. Chithra, N. K. Sripriyalakshmi, 2009. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.*, 149, 25-34.
- [25] C. Comninellis, 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, 39, 1857-1862.
- [26] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Ait-Amar, H. Djelala and A. Amrane, 2013. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J Chem Technol Biotechnol*, DOI 10.1002/jctb.3990.
- [27] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 418–425.
- [28] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P. L. Cabot, 2005. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58, 399-406
- [29] J. Wu, H. Zhang, N. Oturan, Y. Wang, L. Chen, M. A. Oturan, 2012. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*, 87, 614-620.
- [30] S. Loaiza Ambuludi, Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2012, France.
- [31] H. Zhang, F. Liu, X. Wu, J. Zhang, D. Zhang, 2009. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 4: 568–573
- [32] G. Li, L. Kaihui, 2011. Effect of solution pH on electrochemical oxidation of tetracycline, *Energy Procedia*, 11, 3066-3072

II.1 Présentation des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher, qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du docteur Taguchi. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieux industriels au Japon dans les années 1960. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités [1-7].

II.2 Principe

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories [8, 9]:

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- définition des objectifs et critères;
- définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental;
- construction du plan d'expériences;
- expérimentation;
- analyse des résultats;
- conduite éventuelle d'essais supplémentaires;
- validation des résultats;
- conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra conclure sur les résultats obtenus par les plans [8, 9].

II.3 Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [10-13] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1, 2, \dots, k \quad (\text{II-1})$$

$$\text{Où : } Z_j^0 = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2}$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{\min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{\max} : Valeur maximale de la variable réelle.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en

statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et $+1$ respectivement (figure II.1) [14].

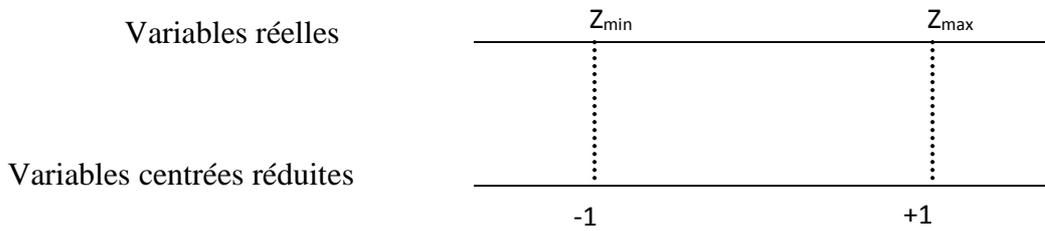


Figure II.1 : Variables centrées réduites [1].

II.4 Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [5,6].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \varepsilon$$

Réponse expérimentale	Facteurs contrôlés	Erreur expérimentale
--------------------------	-----------------------	-------------------------

Où f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) .

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [10,15]

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2. \quad (\text{II-2})$$

Où x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimées en variables centrées réduites, ($j = 1, \dots, k$). \hat{y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [10] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (\text{II-3})$$

Avec :

b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

b_j : effets linéaires ;

$b_{u,j}$: effets d'interactions ;

$b_{j,j}$: effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation (II-4) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (\text{II-4})$$

Où N est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser. Une condition nécessaire pour que φ (b_0, b_1, b_2, \dots) soit minimale est que les égalités suivantes soient vérifiées :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b_0} = 0 \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = 0 \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_2} = 0 \quad , \dots$$

$$\sum_{i=1}^N 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0 \quad (\text{II-5})$$

donc :

$$\sum_{i=1}^N 2[y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0$$

II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2^k où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental [10,15]. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure II.2) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites (tableau II-1) [10,15].

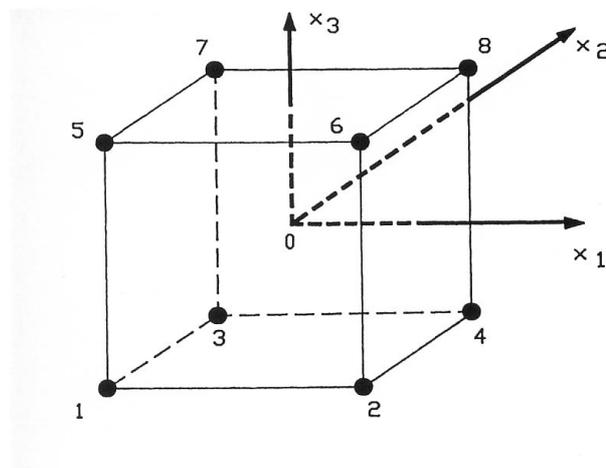


Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 [15].

Tableau II-1 : Matrice de planification des expériences d'un plan 2^3 [13].

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle				Valeurs centrées réduites des facteurs				Réponses
N° de l'essai	Z_1	Z_2	Z_3	x_0	x_1	x_2	x_3	y
1	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	1	-1	-1	-1	y_1
2	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	1	-1	-1	1	y_2
3	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	1	-1	1	-1	y_3
4	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	1	-1	1	1	y_4
5	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	1	1	-1	-1	y_5
6	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	1	1	-1	1	y_6
7	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	1	1	1	-1	y_7
8	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	1	1	1	1	y_8

II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Le calcul simple des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice $[X]$ des effets des plans factoriels. Fisher et Yates [1, 2, 13] ont montré qu'une matrice orthogonale conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle. Hadamard quant à lui a démontré l'égalité suivante :

$$[X]^T \cdot [X] = N[I] \quad (\text{II- 6})$$

Où $[I]$ est la matrice identité, N le nombre d'expériences et $[X]^T$ la matrice transposée de $[X]$.

La matrice inverse $[X^T \cdot X]^{-1}$, appelée aussi matrice de dispersion, s'écrit comme suit :

$$[X^T \cdot X]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & \dots & 0 \\ \cdot & 1/N & \cdot \\ 0 & \dots & 1/N \end{bmatrix} \quad (\text{II- 7})$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient, le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondante, divisé par le nombre d'essais N . Ainsi pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [10] :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i, \quad j = 0, 1, \dots, k \quad (\text{II-8})$$

et celles des coefficients d'interaction par :

$$b_{uj} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j)_i y_i, \quad j = 1, \dots, k, \quad u = 1, \dots, k \quad (\text{II -9})$$

et $j \neq u$

$$b_{ujf} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j x_f)_i y_i \quad (\text{II -10})$$

Plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein de l'équation d'un modèle, plus forte est l'influence du facteur correspondant sur la réponse [1, 2, 15].

II.4.1.2 Analyse statistique

II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients

- **Cas où chaque essai est répété m fois**

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles [1, 2, 10]:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-11})$$

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-12})$$

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II-13})$$

- **Cas où l'essai au centre est répété n₀ fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II-14})$$

Avec f = (n₀ - 1) degrés de liberté et \bar{y}_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II-15})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg.$$

Contre l'hypothèse $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg.$

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{II-16})$$

Où t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II-17})$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.4.1.2.2 Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [10, 15- 18].

a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad \text{à } (N - \ell) \text{ degrés de liberté (} \ell \text{ étant le nombre de coefficients}$$

significatifs) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$\text{Si : } F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} < F(0,95, N - \ell, n_0 - 1), \text{ alors la variance résiduelle peut être considérée comme}$$

non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires.

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} \quad (\text{II-18})$$

$$\text{Avec : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II-19})$$

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, dans ce cas, les

variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

c) Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par [10,15] :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II-20})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (\text{II-21})$$

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

d) Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [19].

II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses

Le plan que nous avons présenté précédemment permet d'étudier et de comparer les effets des facteurs sur une réponse. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part, et d'autre part, il est construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [20].

II.4.2.1 Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [15,20-22]. La figure (II.3) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de:

- n_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance σ du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine.

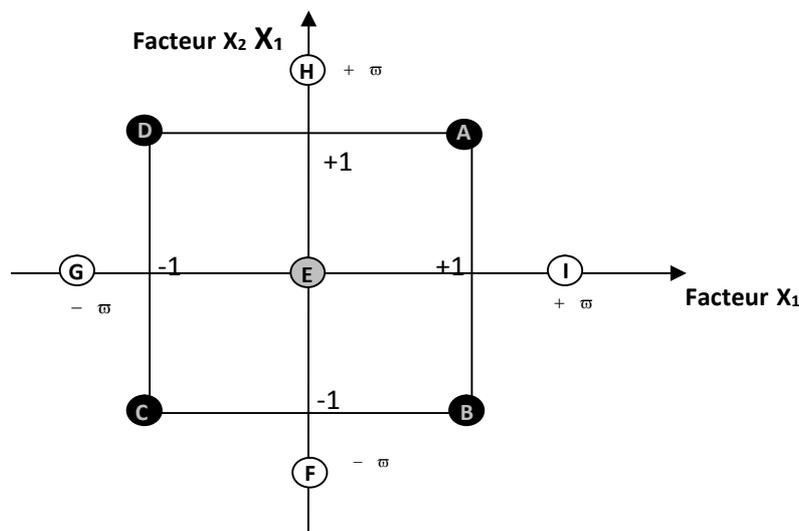


Figure II.3 : Plan composite à deux facteurs ($k = 2$) [21].

II.4.2.2 Propriétés des plans composites

- **Modèle mathématique postulé**

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [20,23]. Ainsi pour deux facteurs (k = 2), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \tag{II-22}$$

- **La matrice de calcul**

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais [X] est la suivante [2,20] :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 & 0 \\ 1 & + \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 \\ 1 & 0 & + \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice [X] n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T.X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [2,20] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \tag{II-23}$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T.X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y \tag{II-24}$$

Les valeurs du paramètre ϖ et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs « k », du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

- **Critères d'optimalité**

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement « optimal » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [2, 15,20].

- **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance ϖ égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotatabilité « ϖ » est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\varpi = n_f^{1/4} \quad (\text{II-25})$$

- **Critère de presque orthogonalité**

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondants aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est diagonale si ϖ choisi satisfait la condition suivante :

$$\varpi = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{II-26})$$

La matrice de dispersion correspondante $\left[X^T . X \right]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

- **Critère de précision uniforme**

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II-2) regroupe les valeurs de ω et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

Tableau II-2 : Valeurs de ω et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [2,15]

k		2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
N_f	2^k (ou 2^{k-p})	4	8	16	32	16	64	32
N_e		4	6	8	10	10	12	12
	isovariant par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1				
n_0	précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	ortogonalité	8	12	12	17	10	24	15
ω		1.41	1.68	2	2.38	2.00	2.83	2.38

N_f : Nombre d'essais du plan factoriel

N_e : Nombre d'essais en étoiles

n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine

k: Nombre de facteurs

Références bibliographiques

- [1] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences . 2^{ème} Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [2] G., Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed. Afnor Technique, 1991.
- [3] E.P.G. Box, G.W. Hunter, J.S. Hunter. Statistics for Experimenters. 2^{ème} Ed. John Wiley and Sons. New-York, 2005.
- [4] J. Goupy. Modélisation par les plans d'expériences » Technique de l'ingénieur R275.
- [5] J. Faucher. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes `a base de logique floue. Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [6] J. Goupy, 1996. Unconventional experimental designs Theory and application Chemometrics and intelligent laboratory systems, 33, 3-16.
- [7] J. Goupy, 1996. Outliers and experimental designs. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 35, 145-156.
- [8] J. Vial, A. Jardy, 1998. Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyses par C.P.L. Analysis, 26, 15-24.
- [9] J. Goupy, 1990. Revue de statistique appliquée, tome 38, n°4, Ed. Numdam, 5-44 .
- [10] V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed. MIR Moscou, 1974.
- [11] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha, 2007. Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments. Chem. Eng. J., 133, 1 - 6.
- [12] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar, 2010. Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design. Can. J. Chem. Eng., 88, 1099-1106.
- [13] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, 2010. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arab. J. Chem., 3, 187-190.

- [14]: D. Benoit, Y.Taubier, S. Germain. Plans d'expériences, construction et analyse Technique et Documentation. Ed. Lavoisier, Paris, 1994.
- [15] P. Ozil. Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI. E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG-1997
- [16] P. Ozil, J.P. Caire. Initiation aux plans d'expériences. Ed. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [17] H. Simard. Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles. Thèse de Magister, Université de Montréal, 1996.
- [18] S. Adjabi. Méthodes statistiques de la prévision. Ed. LAMOS université Bejaia.
- [19] J. Goupy. Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 80, 156 – 166, 2006 .
- [20] J. Goupy. Plans d'expériences pour surfaces de réponse » Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [21] J. Goupy, 2005. What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?. Analytica Chimica Acta, 544, 184–190.
- [22] W. Djoudi. Modélisation et Optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique. Mémoire de Magister université de Bejaia, 2006.
- [23] S. Vivier. Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrochimiques modélisés par les éléments finis. Thèse de Doctorat, université de Lille, 2002, France

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail expérimental sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée. Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont

- Tétracycline
- Acide sulfurique (H₂SO₄) pour ajuster le pH;

III.1 Structures et caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline

La structure chimique du composé étudié au cours de cette étude est présentée dans la figure III.1 suivante :

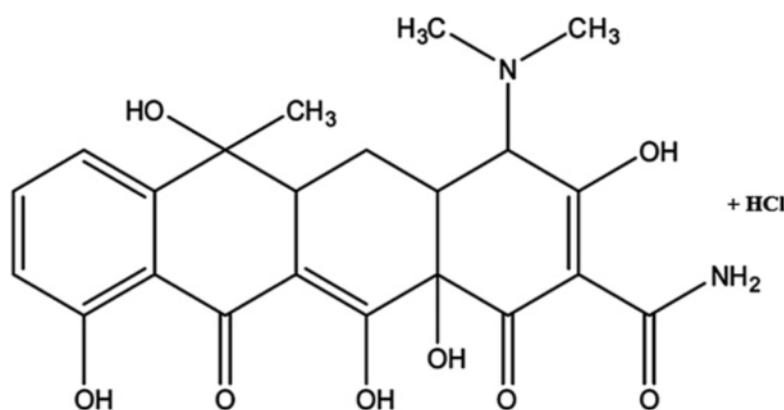


Figure III.1 : Structure chimiques de la tétracycline

Les caractéristiques physico chimiques de la tétracycline sont portées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des composés cibles

Substance active	Pureté (%)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Formule chimique	Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹)
Tétracycline	96	480.9	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	100

III.2 Matériels relatifs au traitement électrochimique

III.2.1 L'Electrolyse

L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique thermostatée à un seul compartiment de capacité maximale 600 mL et à trois électrodes. Le dispositif électrochimique, représenté par le schéma de la figure III-2, est constitué :

- d'une électrode de travail poreuse en feutre (Figure III-3) de carbone fourni par la société Carbone Lorraine (figure III-2);
- d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS);
- d'une contre-électrode en cylindre de carbone graphite (papyex Carbone Lorraine);
- Ces électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanosta de type PZG301.

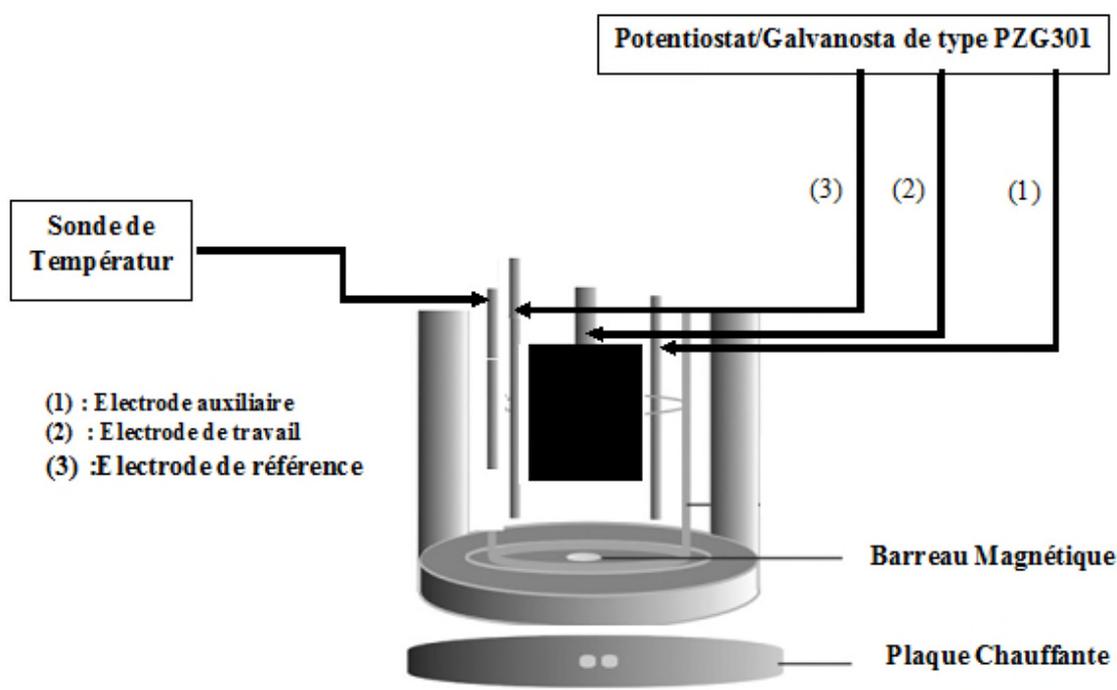


Figure III.2 : Dispositif électrochimique

III.2.2 Electrodes de travail

Le feutre de carbone possède une densité de $0,088\text{g/cm}^3$, avec une teneur en carbone de 99,9%. La surface spécifique mesurée par BET est de $0,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des

groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques. Ils ont l'avantage d'être sûrs de point de vue environnemental, simples d'utilisation et moins onéreux. Le feutre de graphite est présenté en figure III.3.



Figure III.2 : Feutre de carbone

III.3 Mesure de la DCO

La DCO correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les substances réductrices contenues dans une solution. L'oxydant utilisé est du bichromate de potassium. La demande chimique en oxygène a été suivie par la méthode photométrique grâce à un photomètre NANOCOLOR. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique durant 2h à 148 °C ou bien 30 min à 160 °C. Ceci en présence d'ions Ag^+ comme catalyseur d'oxydation et d'ions Hg^{2+} permettant de complexer les ions chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés.

Afin d'obtenir des informations pertinentes sur la réponse étudiée, il faut une bonne définition préalable des facteurs influent et une délimitation du domaine expérimental sont nécessaires. Les expériences préliminaires, la synthèse bibliographique des travaux menés sur l'oxydation électrochimique de la tétracycline nous ont permis de choisir les trois paramètres opératoires à savoir : la durée de l'électrolyse (t_e), l'intensité du courant (I) et la concentration initiale en tétracycline ($[TC]_0$).

IV.1. Modélisation

IV.1.1. Plan d'expérimentation

Les niveaux des paramètres opératoires et leurs correspondances en variables centrées réduites sont donnés dans le tableau (IV-1). Les paramètres suivants gardent une valeur fixe tout le long des essais: la vitesse d'agitation ($\omega = 360$ tr/min), pH de la solution électrolytique (pH=2) et la température de la solution électrolysée ($T = 20^\circ\text{C}$).

Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		-1.68	-1	0	1	1.68
t_e (min)	x_1	120	168.58	240	311.42	360
I (mA)	x_2	50	90.48	150	209.52	250
$[TC]_0$ (mg/L)	x_3	10	18.1	30	41.9	50

- 0 : Représente le centre du domaine ;
- -1 et +1 : Sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel ;
- -1,68 et +1,68 : Sont respectivement, les niveaux bas et haut des points axiaux.

La réponse y à modéliser est le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) ; calculé comme suit :

$$y(\%) = \frac{[DCO]_0 - [DCO]_t}{[DCO]_0} \times 100$$

Avec :

[DCO]₀ : la demande chimique en oxygène initiale;

[DCO]_t : la demande chimique en oxygène à l'instant t.

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 et x_3 sont déterminées par l'application de formule de passage (II-1).

IV.1.2. Elaboration du modèle de premier degré

Le modèle mathématique postulé s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Avec :

\hat{y} : La réponse estimée par ce modèle ;

x_1, \dots, x_3 : Variables centrées réduites ;

Les 8 coefficients sont:

b_0 : La valeur moyenne de la réponse ;

b_1, \dots, b_3 : Les effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : Les effets d'interaction double;

b_{123} : L'effet d'interaction triple;

Les valeurs des variables naturelles Z_j et codées x_j des différents paramètres opératoires ainsi que le taux d'abattement en DCO obtenu pour chaque essai sont regroupées dans le tableau (IV-2), appelé matrice des expériences.

Tableau IV-2 : Matrice des essais du plan factoriel complet à deux niveaux ($2^{k=3}$)

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)	\hat{y} (%)	e_i (%)
	Z_1	Z_2	Z_3	x_0	x_1	x_2	x_3			
1	168.58	90.48	18.1	+1	-1	-1	-1	33.33	34.83	1.50
2	168.58	90.48	41,9	+1	-1	-1	+1	68.75	73.76	5.01
3	168.58	209.52	18.1	+1	-1	+1	-1	37.50	39.00	1.50
4	168.58	209.52	41,9	+1	-1	+1	+1	60,94	58.92	-2.02
5	311.42	90.48	18.1	+1	+1	-1	-1	45,83	44.33	-1.50
6	311.42	90.48	41,9	+1	+1	-1	+1	51.56	53.58	2.02
7	311.42	209.52	18.1	+1	+1	+1	-1	41.66	40.16	-1.50
8	311.42	209.52	41,9	+1	+1	+1	+1	73.44	68.43	-5.01

Pour obtenir un plan ayant les propriétés d'isovariance par rotation comme critère d'optimalité, le nombre (n_0) d'expériences à réaliser au centre du domaine est supérieure ou égal à 1 ($n_0 \geq 1$). Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le tableau (IV-3).

Tableau IV-3: Matrice des essais au centre du domaine

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	
1	240	150	30	1	0	0	0	40.00
2	240	150	30	1	0	0	0	43.00
3	240	150	30	1	0	0	0	44.00
4	240	150	30	1	0	0	0	48.00
5	240	150	30	1	0	0	0	46.00
6	240	150	30	1	0	0	0	40.00
7	240	150	30	1	0	0	0	43.00
8	240	150	30	1	0	0	0	38.00

IV.1.2.1 Calcul des coefficients du modèle

L'estimation des coefficients de l'équation de régression se fait par le calcul du produit matriciel suivant :

$$B = [X^T \cdot X]^{-1} \cdot [X]^T \cdot Y$$

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau (IV-4) suivant :

Tableau IV-4 : coefficients du modèle

Terme constant		Effets linéaires		
b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	
51.63	1.50	1.76	12.05	
Effets d'interactions				
b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	
2.67	-2.76	1.76	4.75	

IV.1.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression

IV.1.2.2.1 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de student. Les valeurs de t_j sont calculées à partir:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

Avec S_{bj} : écart quadratique moyen défini par : $S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}}$

- La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

y_i : Valeur du rendement de cémentation de l'essai.

\bar{y}_0 : Moyenne des 6 essais au centre ; $\bar{y}_0 = 42.75\%$.

On obtient une variance de :

$$S_{rep}^2 = 11.07$$

et un écart quadratique de :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} = 1.18$$

Les valeurs des t_j sont rassemblées dans le tableau (IV-5)

Tableau IV-5 : valeurs des t_j

Terme constant		Effets linéaires		
t_0	t_1	t_2	t_3	
47.60	1.38	1.62	11.11	
Effets d'interactions				
t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}	
2.46	2.46	1.62	4.38	

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe A), on lit la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f_1 = n_0 - 1 = 7$, soit $t_{0,05}(7) = 2.37$. Comme les valeurs de t_1 , t_2 , t_{23} , sont inférieures à la valeur tabulée du test de student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

IV.1.2.2.2 Test de validation de l'équation de régression

➤ Recherche de biais

La recherche du biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2}$$

Où la variance de reproductibilité est donnée par :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} = 11.07$$

et la variance résiduelle pour $(N - \ell)$ degré de liberté est donné par :

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} = 22.47$$

\hat{y} : Valeur du rendement de taux d'abattement en DCO calculée à partir du modèle pour $N = 16$, $\ell = 5$ (ℓ est le nombre de coefficients significatifs).

La valeur calculée de F est:

$$F = \frac{22.47}{11.07} = 2.03$$

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1) = F_{0,95}(3, 7)$ est égale à 4.35.

Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, le modèle est alors sans biais.

➤ Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} = 16.20$$

$$\text{Avec : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

D'après la table de Fisher, $F_{0,95}(\ell - 1, N - \ell) = F_{0,95}(4, 3)$ est égale à 9.12. Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95%. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 51.63 + 12.01 x_3 + 2.67 x_1 x_2 - 2.67 x_1 x_3 + 4.75 x_1 x_2 x_3$$

➤ Calcul du coefficient de détermination

La valeur du coefficient de détermination est trouvée égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0.96$$

et celle du coefficient corrigé à :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} = 0.90$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le modèle choisi est adéquat.

➤ Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales

D'après le tableau (IV-2) et la figure (IV.1) nous remarquons que l'erreur maximale entre le rendement donné par le modèle et celui mesuré n'atteint pas 5 % ce qui confirme que l'équation du modèle simule parfaitement l'expérience.

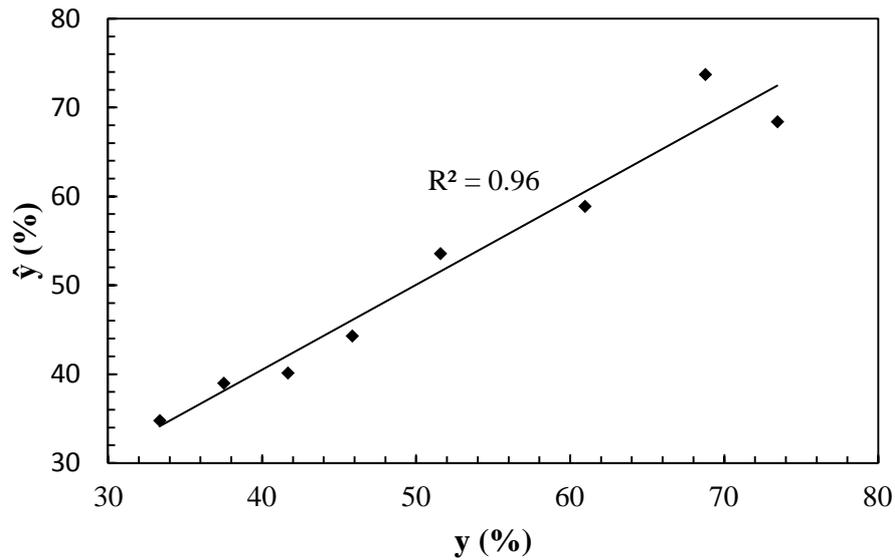


Figure IV.1 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.

➤ Analyse des résidus

a) Calcul de la moyenne des résidus

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = -7.11 \cdot 10^{-15} \%$$

La valeur moyenne des résidus est de l'ordre $-7.11 \cdot 10^{-15} \%$

Avec :

e_i : résidus

N : nombre d'essais

D'après la valeur moyenne des résidus et le diagramme des résidus (figure V-2), nous constatons que toutes les informations sur la réponse étudiée sont expliquées par le modèle.

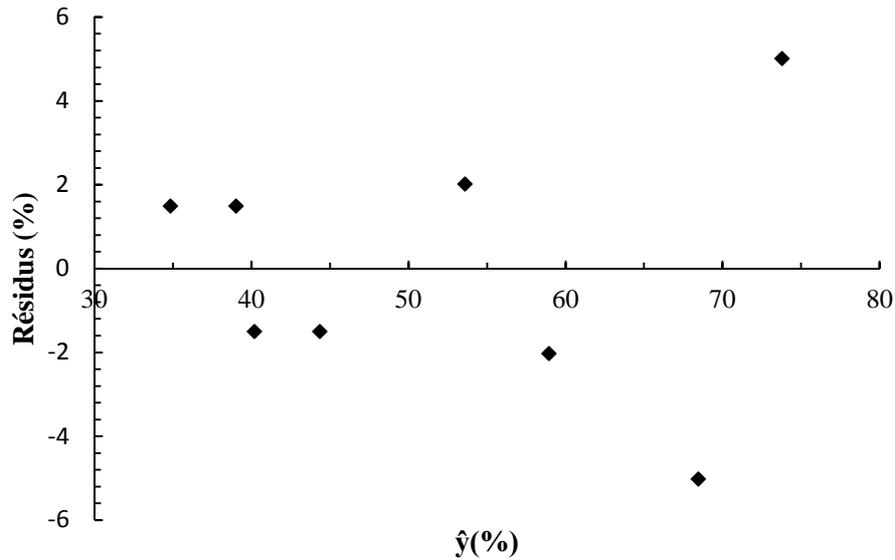


Figure IV.2 : Diagramme des résidus

L'analyse du modèle établi précédemment nous indique que les paramètres plus influents sur le taux d'abattement de la DCO durant l'oxydation électrochimique de la tétracycline sont :

La concentration initiale en tétracycline avec un effet de +12.01 par contre la durée d'électrolyse et l'intensité du courant n'ont pas d'effet sur le taux d'abattement en DCO dans le domaine étudié; mais leur influence se manifeste sous forme d'interactions (Durée d'électrolyse-Intensité du courant et Durée d'électrolyse-concentration initiale en TC) figures IV.3 L'analyse de ces interactions nous permis de constater que l'interaction (Durée d'électrolyse-Intensité du courant) est forte par contre l'interaction entre durée d'électrolyse-concentration initiale en TC est aussi forte mais en dehors du domaine d'étude (Figure IV.3-a,b).

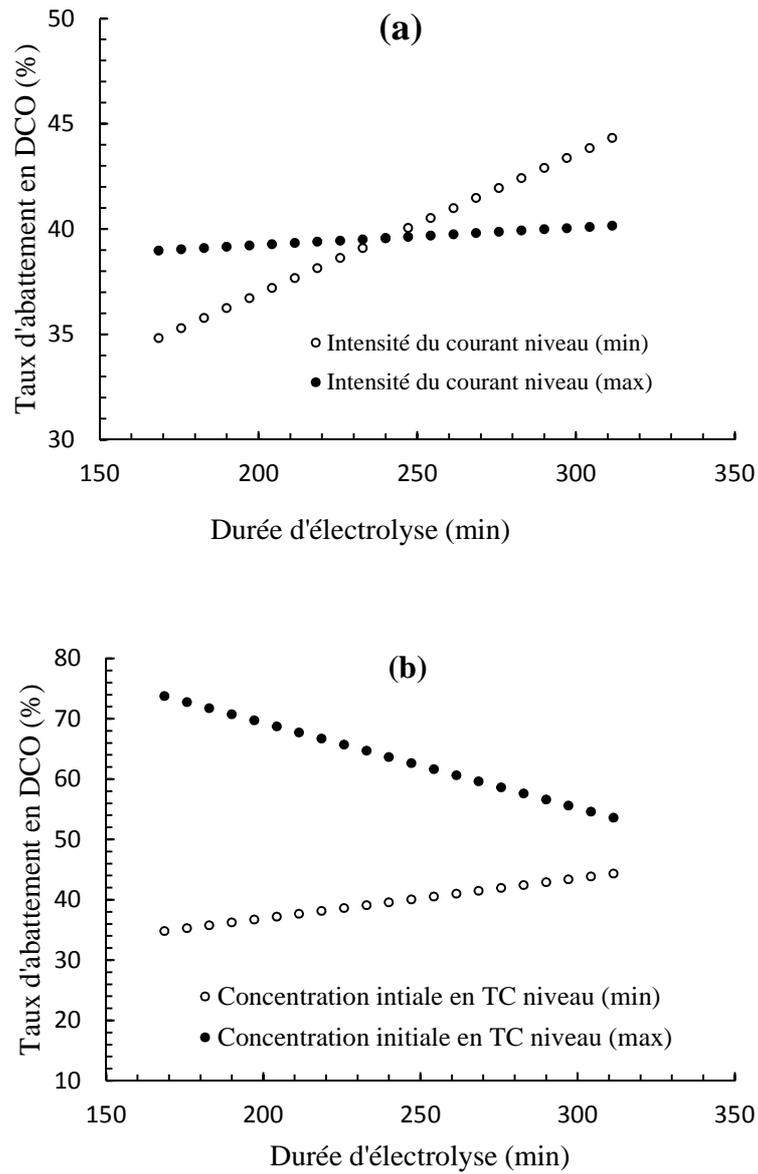


Figure IV.3: Courbes d'interactions

(a) : Durée d'électrolyse-Intensité du courant

(b) : Durée d'électrolyse-concentration initiale en TC

IV.1.3 Elaboration du modèle du second degré

L'équation du modèle de second degré avec interactions pour trois paramètres opératoires s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Pour élaborer le modèle de second degré, on conserve les résultats des huit essais du plan factoriel complet avec interactions ainsi que les huit essais effectués au centre du domaine d'étude et on réalise les six expériences complémentaires du plan en étoile tableau IV-4. La matrice des expériences du plan du second degré est représentée sur le tableau (IV-6).

Tableau IV-6 : Matrice des essais en étoile

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)
	Z1	Z2	Z3	X0	X1	X2	X3	
1	360	150	30	1	-1,68	0	0	57,14
2	120	150	30	1	1,68	0	0	51,43
3	240	250	30	1	0	-1,68	0	54,28
4	240	50	30	1	0	1,68	0	60,00
5	240	150	10	1	0	0	-1,68	23,53
6	240	150	50	1	0	0	1,68	48,00

Après avoir appliqué les différents tests statistiques (test Student, Fisher Snedecor et test Fisher) nous avons retenu le modèle suivant:

$$\hat{y} = 42.70 + 10.08 x_3 + 4.54 x_1^2 + 5.55 x_2^2 - 2.02 x_3^2$$

IV.1.3.1 Optimisation

Après l'étape de la modélisation qui a permis d'établir un modèle de second degré traduisant d'une manière fiable l'effet de la variation des différents paramètres opératoires (la durée d'électrolyse, l'intensité du courant et la concentration initiale en TC) sur le taux d'abattement de la DCO; on se trouve engagés sur la voie de l'optimisation qui consiste à déterminer les valeurs des paramètres qui conduisent au meilleur taux d'abattement de la DCO. Le tracé des courbes surfaces de réponse et/ou des iso-réponses permettent de localiser la région du

domaine d'étude où cet optimum apparaît ainsi que toutes les conditions opératoires qui mènent à ce dernier.

- Les figures (IV.4-a et b) donnent les taux d'abattement en DCO en fonction du temps d'électrolyse et de la concentration initiale en TC. Ces figures montrent qu'un rendement maximal de 63 % peut être atteint pour un temps d'électrolyse compris entre 339.29 et 360 min, une concentration initiale en TC comprise entre 40.23 et 50 mg/L et une intensité du courant de 150 mA.
- Les figures (IV.5-a et b) donnent les rendements dans le plan intensité du courant et concentration initiale en TC. Les courbes surface de réponse et iso-réponses montrent un rendement de 65 % avec les deux combinaisons suivantes:

$$10 \text{ mg/L} \leq [\text{TC}]_0 \leq 40.23 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mA} \leq I \leq 62.61 \text{ mA}$$

$$t_e = 240 \text{ min}$$

ou bien avec:

$$10 \text{ mg/L} \leq [\text{TC}]_0 \leq 40.23 \text{ mg/L}$$

$$50 \text{ mA} \leq I \leq 62.61 \text{ mA}$$

$$t_e = 240 \text{ min}$$

- Les mêmes représentations ont été obtenues en variant la durée d'électrolyse en fonction de l'intensité du courant (Figures IV.6-a et b) en fixant la concentration initiale en TC à 50 mg/L. Un rendement de 79 % peut être atteint avec les deux combinaisons suivantes.

$$120 \text{ min} \leq t_e \leq 349.29 \text{ min}$$

$$50 \text{ mA} \leq I \leq 61.91 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

ou bien avec:

$$352.14 \text{ min} \leq t_{\text{électro}} \leq 360 \text{ min}$$

$$243.45 \text{ mA} \leq I \leq 250 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

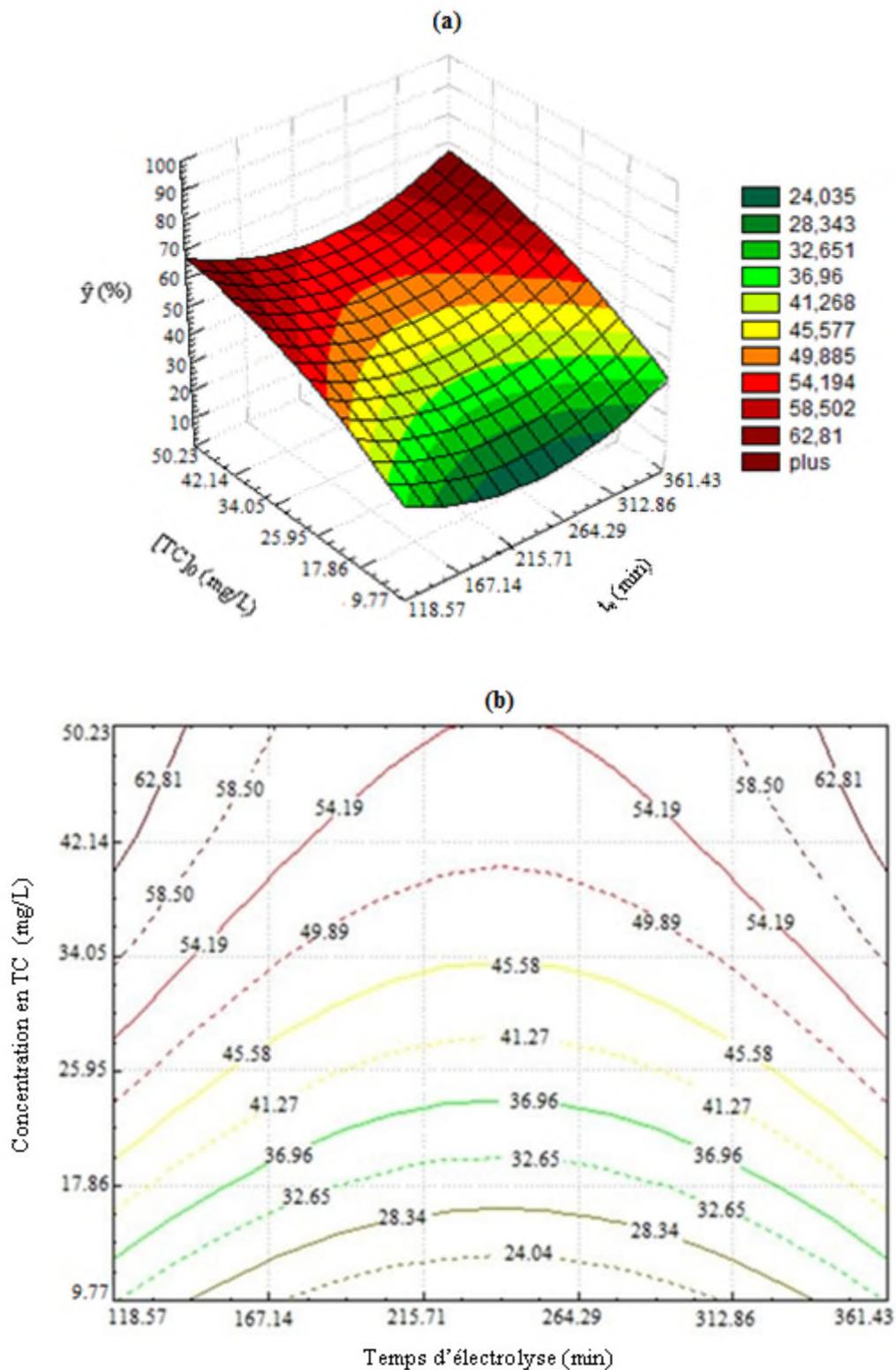


Figure IV.4 : Surface de réponse et Courbe iso-réponses dans le plan x_1 et x_3 (temps d'électrolyse et concentration en TC)

Conditions : pH=2, T=20°C, ω =360tr/min pour un courant I=150 mA

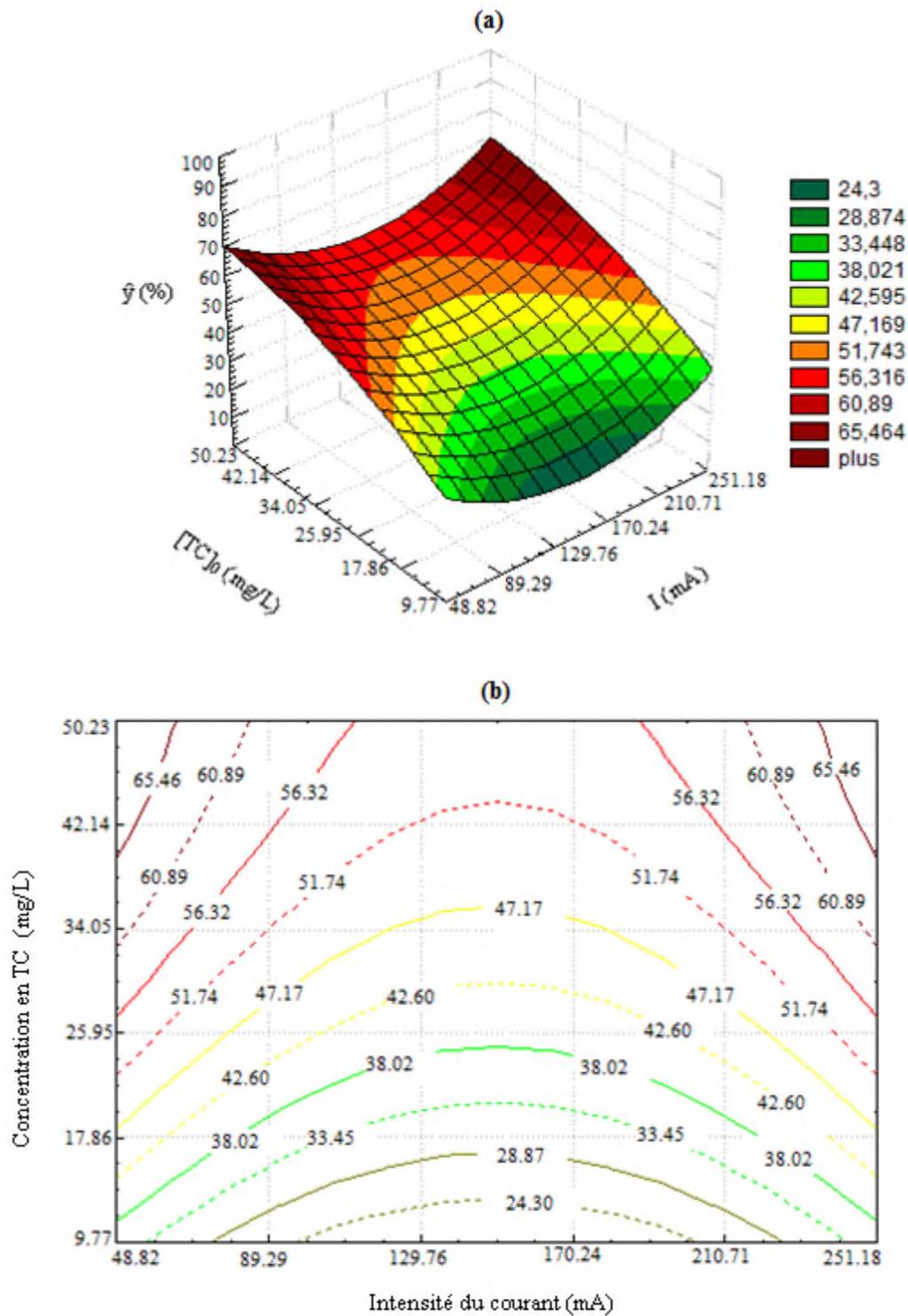


Figure IV.5 : Surface de réponse et Courbe iso-réponses dans le plan x_2 et x_3 (intensité du courant et concentration initiale en TC)

Conditions : pH=2, T=20°C, ω =360tr/min et t_e =240 min

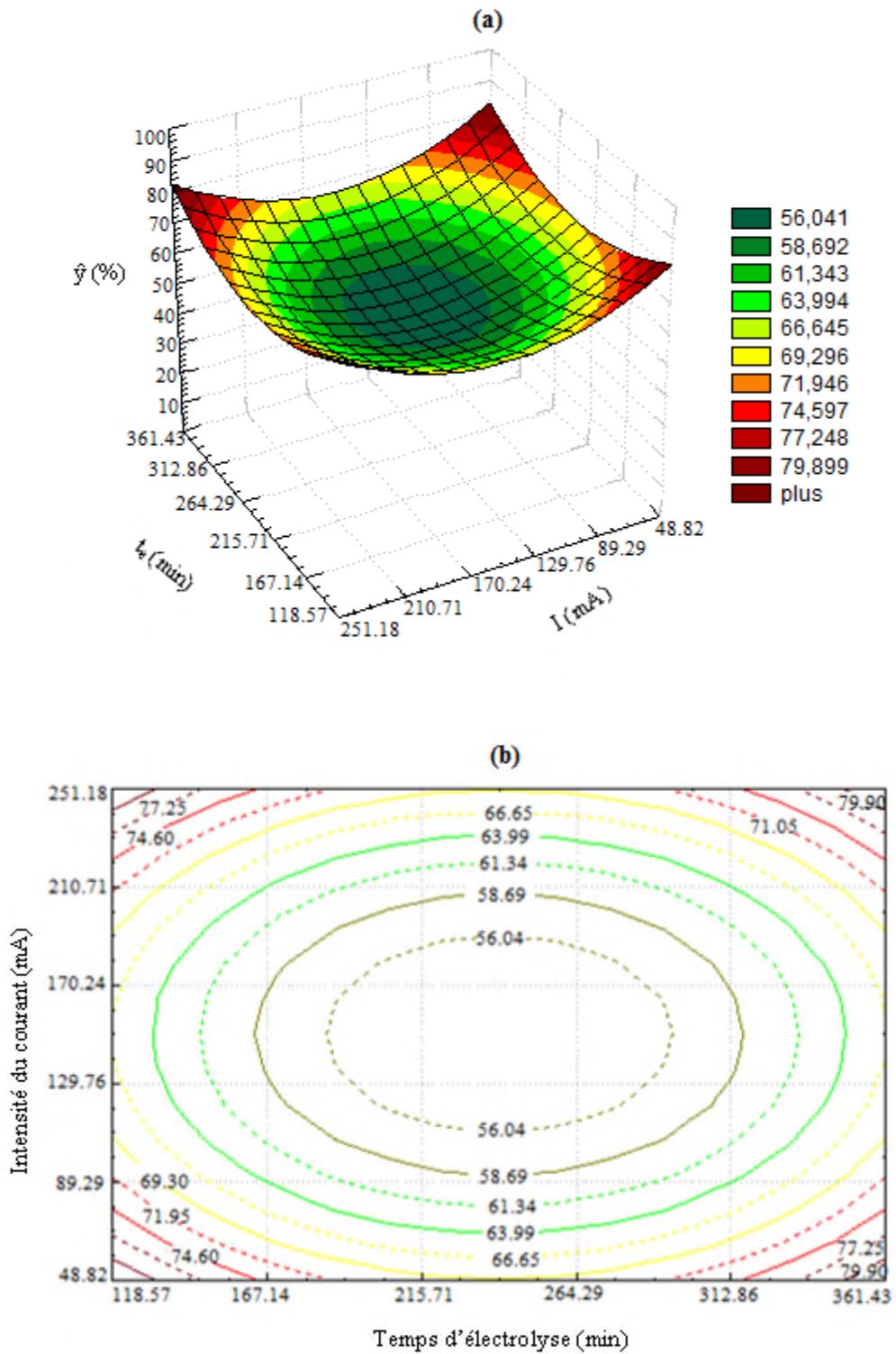


Figure IV. 6 : Surface de réponse et Courbe iso-réponses dans le plan x_1 et x_2 (temps d'électrolyse et intensité du courant)

Conditions : pH=2, T=20°C, ω =360tr/min et $[TC]_0$ = 50 mg/L

Conclusion

Dans ce document nous avons rapporté les résultats concernant la modélisation et l'optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique d'un antibiotique (tétracycline) en présence d'une électrode en feutre de carbone. Ce travail effectué au Laboratoire de Génie de l'Environnement, a été proposé dans le souci d'apporter une contribution au traitement des composés organiques récalcitrants. Cette étude avait pour objectifs l'élaboration d'un modèle de 1^{er} degré, à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux qui va nous permettre d'estimer et de comparer les effets des facteurs étudiés à savoir (la durée d'électrolyse, l'intensité du courant et la concentration initiale en tétracycline). Le deuxième objectif, est l'optimisation de ces paramètres par polynôme de second degré obtenu à partir d'un plan composite centré. Qui va nous permettre d'une part, de tracer les surfaces de réponse et les courbes iso-réponse et d'autre part, d'accéder aux différentes combinaisons des paramètres opératoires étudiés permettant d'obtenir un taux d'abattement en DCO maximal.

L'estimation et la comparaison des effets des facteurs ont été réalisées à l'aide d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce plan a conduit à un modèle mathématique de 1^{er} ordre permettant la prévision du taux d'abattement de la demande chimique en oxygène. Le modèle obtenu simule parfaitement le procédé étudié. L'analyse du modèle a permis également de constater que les paramètres les plus influents sont: La concentration initiale en tétracycline avec un effet de +12.01 par contre la durée d'électrolyse et l'intensité du courant n'ont pas d'effet sur le taux d'abattement en DCO dans le domaine étudié; mais leur influence se manifeste sous forme d'interactions.

L'analyse de ces dernières, nous a permis de conclure qu'une forte interaction existe entre la durée d'électrolyse et l'intensité du courant.

Le tracé des surfaces de réponse et des courbes iso-réponses a permis de visualiser le domaine où le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène maximal (79.90 %).

$$120 \text{ min} \leq t_e \leq 349.29 \text{ min}$$

$$50 \text{ mA} \leq I \leq 61.91 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

Ou encore:

$$352.14 \text{ min} \leq t_e \leq 360 \text{ min}$$

$$243.45 \text{ mA} \leq I \leq 250 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

Ou encore :

$$347.14 \text{ min} \leq t_e \leq 360 \text{ min}$$

$$55.96 \text{ mA} \leq I \leq 250 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

Ou encore :

$$349.29 \text{ min} \leq t_e \leq 360 \text{ min}$$

$$241.66 \text{ mA} \leq I \leq 250 \text{ mA}$$

$$[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$$

- Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en essayant d'évaluer la toxicité et la biodégradabilité des sous produits formés après le traitement électrochimique afin de tester le couplage de l'oxydation électrochimique au traitement biologique. Et enfin il serait intéressant d'identifier ces intermédiaires et de dégager les mécanismes de dégradation de la tétracycline.

de Student [1-2]

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Table de Fischer[1-2]

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

 $F_{0,95}$ pour la distribution F V_1 degrés de liberté au numérateur V_2 degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Références bibliographiques

- [1] G., Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed. Afnor Technique, 1991.
- [2] V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed. MIR Moscou, 1974

Résumé

La dégradation d'un antibiotique (Tétracycline) par le procédé d'oxydation électrochimique sur une électrode en feutre de carbone, dans une cellule électrochimique à un seul compartiment et à trois électrodes; a fait l'objet de cette étude. Le principal objectif visé par ce travail est la modélisation et l'optimisation de ce même procédé par les plans d'expériences. Pour ce faire, nous avons opté pour deux modèles:

- le premier est un polynôme de 1^{ère} degré, élaboré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce modèle nous a permis de trouver le lien qui existe entre le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (y) et les trois paramètres opératoires ayant une influence sur le l'oxydation électrochimique de la tétracycline sur l'électrode de feutre de carbone à savoir (la durée d'électrolyse, l'intensité du courant et la concentration initiale en tétracycline).
- le deuxième, est un polynôme de second degré obtenu à partir d'un plan composite centré. Ce modèle nous a permis d'une part, de tracer les surfaces de réponse et les courbes iso-réponse et d'autre part, d'accéder aux différentes combinaisons des paramètres opératoires étudiés permettant d'obtenir un taux d'abattement en DCO choisi.

Mots Clés : Antibiotiques, Tétracycline, Oxydation électrochimique, feutre de carbone, Méthodologie des plans d'expériences.

Abstract

This study concerns the application of electrochemical oxidation process on the carbon felt electrode to treatment of wastewater containing toxic and/or persistent organic pollutants such as tetracycline. The influence of the several parameters (electrolysis time, current intensity and initial concentration of tetracycline) on the yield abatement of chemical oxygen demand (COD) are investigated statistically by the experimental design in view of industrial application. The estimation and the comparison of the effects of these parameters are realized by using a two-level factorial design and a central composite design methodology are employed to determine the optimum conditions for the yield the yield abatement of COD.

Keywords: Antibiotics, tetracycline, Electrochemical oxidation, carbon felt electrode, Central Composite Design