



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Présentée par

M^{elle} Fouzia CHIKH & M^r Nabil TOUAHRI

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en

Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

THEME

***Etude cinétique et modélisation par les plans
d'expériences de la Tylosine par le procédé
d'électrocoagulation***

Soutenue le: 09/ 06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
M ^r Sofiane FATMI	Maître Assistant à l'université A.MIRA, Béjaia	Président
M ^r Lakhdar SMADI	Maître Assistant à l'université A.MIRA, Béjaia	Examineur
M ^r Idris YAHIAOUI	Maître de Conférence à l'Université A.MIRA, Béjaia	Examineur
M ^{me} Farida AISSANI	Professeur de Conférence à l'Université A.MIRA, Béjaia	Rapporteur
M ^{me} katia MADI		Co-Rapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Remerciements

Tout d'abord nous remercions vivement M^{me} Aissani de nous avoir encadré dans la réalisation de ce travail, pour ses conseils et remarques.

Nous tenons également à remercier M^{me} Madi et M^r Yahiaoui pour leur disponibilité, leur écoute et leurs remarques.

Un grand merci pour les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail.

Sans oublier de remercier chaleureusement nos parents, amis et camarades de classe.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Présence des médicaments dans l'environnement	4
I.2 Consommation mondiale de certains médicaments	4
I.2.1 Médicaments à usage vétérinaire	5
I.2.2 Sources d'effluents pharmaceutiques	5
I.2.2.1 Industrie chimique fine	5
I.2.2.2 Etablissements de soins.....	6
I.2.2.3 Elevages industriels d'animaux	6
I.2.2.4 Elevages industriels piscicoles.....	6
I.3 Impact sur la flore et faune	7
I.3.1 Impacts sur les écosystèmes aquatiques	7
I.3.2 Impacts sur les écosystèmes terrestres	7
I.4 Traitement des effluents pollués	8
I.4.1 Procédés classiques.....	8
I.4.2 Coagulation chimique	8
I.4.3 Electro-Coagulation	9
I.4.3.1 Différents matériaux utilisés pour les électrodes	11
I.4.3.2 Réactions électrochimiques aux électrodes.....	11
I.4.3.3 Loi de Faraday	12
I.4.3.4 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation	13
I.4.3.4.1 Avantages du procédé d'électrocoagulation	13
I.4.3.4.2 Inconvénients du procédé d'électrocoagulation.....	14
I.5 Principaux paramètres influents sur l'élimination des composés organiques et pharmaceutiques récalcitrants par le procédé d'EC	14
I.5.1 Influence du temps d'électrolyse	14
I.5.2 Influence de la densité de courant	17

I.5.3 Influence de la température.....	19
I.5.4 Influence de la concentration initiale	20
I.6 Evolution du taux d'abattement en DCO des effluents traités par électrocoagulation	23

Références bibliographiques

Chapitre II

Plans d'expériences

II.1 Qu'est ce qu'un plan d'expériences.....	24
II.2 Principe	25
II.3 Formules de codage	25
II.4 Modélisation par les plans d'expériences	26
II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux	28
II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle	28
II.4.1.2 Analyse statistique	29
II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients	29
II.4.1.2.2 Validation du modèle.....	31
II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses	33
II.4.2.1 Plans composites centrés	33
II.4.2.2 Propriétés des plans composites.....	34

Références bibliographiques

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1 Dispositif expérimental	37
III.2 Produits et réactifs.....	38
III.2.1 Produit pharmaceutique.....	38
III.2.2 Electrodes utilisées	38
III.3 Mode opératoire	39
III.3.1 Préparation des solutions.....	39
III.3.2 Mise en œuvre expérimentale	40
III.4 Techniques analytiques	40
III.4.1 Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible.....	40
III.4.2 Demande chimique en oxygène DCO	41
III.4.3 Demande biologique en oxygène DBO ₅	42
III.4.4 Analyse par Diffractomètre de Rayons X (DRX)	43

Références bibliographiques

Chapitre IV

Résultats et discussions

A/ Essais préliminaires.....	44
IV.1 Influence des paramètres opératoires.....	44
IV.1.1 Comparaison entre les électrodes en fer et en zinc	44
IV.1.2 Influence du nombre d'électrodes et de la surface de contact électrodes-solution	45
B/ Cinétique d'électro-coagulation	47
IV.1 Influence de la température sur l'élimination de la Tylosine.....	47
a/ Influence de la température d'électrolyse.....	47
b/ Influence de la température sur la molécule de Tylosine.....	48
IV.2 Influence de la densité de courant.....	49
IV.3 Influence de la concentration initiale	51
IV.4 Effet du temps d'électrolyse	52
IV.5 Rendement Faradique et consommation des anodes.....	54

Références bibliographiques

Chapitre V

Modélisation et optimisation

V.1 Modélisation.....	56
V.1.1 Plan d'expérimentation.....	56
V.1.2 Elaboration du modèle de premier degré	56
V.1.3 Calcul des coefficients du modèle.....	58
V.1.4 Analyse statistique de l'équation de régression	59
V.2 Optimisation	61
V.2.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses	61
V.2.2 Validation du modèle par l'expérience.....	65
V.2.3 Analyse du modèle	67
V.2.4 Etude d'effet des interactions doubles.....	68
V.3 Mesure de la DCO de la solution traitée dans les conditions optimales	70
V.4 Mesure de la DBO ₅	70
V.5 Analyse DRX	70

Références bibliographiques

Conclusion générale	72
---------------------------	----

Annexes

Liste des figures

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Figure I-1 Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation	9
Figure I-2 Les interactions existantes dans un réacteur d'électrocoagulation	10
Figure I-3 Influence du temps d'électrolyse sur le rendement de décoloration du RB 19 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $T = 30^\circ\text{C}$)	15
Figure I-4 Influence du temps d'électrolyse sur le pourcentage de décoloration du BB3 et du RB 46 ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, i (RB 46) = 60 A/m^2 , i (BB 3) = 80 A/m^2)	16
Figure I-5 Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination de la Tétracycline ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$, $I = 0.9 \text{ A}$)	16
Figure I-6 Influence de la densité de courant sur la décoloration du RB19 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$)	17
Figure I-7 Influence de la densité de courant sur le taux décoloration du (AY23) ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $t = 5 \text{ mn}$, $W = 200 \text{ tr/mn}$)	18
Figure I-8 Influence de la densité de courant sur le taux d'élimination de la Tétracycline ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$)	18
Figure I-9 Influence de la température sur le taux de décoloration du RB19 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ mn}$)	19
Figure I-10 Influence de la température sur le rendement de décoloration du AR14 ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $i = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 4 \text{ mn}$)	20
Figure I-11 Influence de la concentration initiale sur le taux de décoloration de l'AG 50 ($i = 1.67 \text{ mA/cm}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 21 \text{ mn}$)	21
Figure I-12 Influence de la concentration initiale sur le taux de décoloration du (AY 23) ($i = 112.5 \text{ A/m}^2$, $t = 5 \text{ mn}$, $W = 200 \text{ tr/mn}$)	21
Figure I-13 Influence de la concentration initiale sur la décoloration du AR14 ($i = 80 \text{ A/m}^2$, $t = 5 \text{ mn}$)	22
Figure I-14 Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de laTétracycline ($I = 0.8 \text{ A}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$)	22
Figure I-15 Evolution du taux d'abattement en DCO et de la turbidité	23

Chapitre II: Plans d'expériences

Figure II- 1	Schéma de principe des plans d'expériences	24
Figure II- 2	Variables centrées réduites	26
Figure II- 3	Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	28
Figure II- 4	Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k= 2$)	33

Chapitre III: Matériels et méthodes

Figure III-1	Dispositif expérimental.	37
Figure III-2	Structure chimique de la Tylosine.	38
Figure III-3	Diffractogramme DRX des électrodes.....	39
Figure III-4	Courbe d'étalonnage de la Tylosine à $\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$	41

Chapitre IV: Résultats et discussions

Figure IV-1	Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction du type d'électrodes.....	44
Figure IV-2	Comparaison des différents types de montages	45
Figure IV-3	Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction de la température ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $i = 9 \text{ mA/cm}^2$) ; (a) : 30mg/L ; (b) : 160 mg/L).....	48
Figure IV-4	Influence de la température initiale sur la Tylosine ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $i = 9 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 152.85 \text{ mg/L}$).	49
Figure IV-5	Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction de la densité de courant ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $T = 35 \text{ °C}$) ; (a) : 30mg/L ; (b) : 160 mg/L)	50
Figure IV-6	Cinétique d'élimination de la Tylosine en fonction de la densité de courant ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $T = 35 \text{ °C}$) ; (a) : 30 mg/L ; (b) : 160 mg/L)	51
Figure IV-7	Effet de la concentration initiale Tylosine en sur son élimination ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $T = 35 \text{ °C}$, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$).	52
Figure IV-8	Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'élimination de la Tylosine en fonction du temps ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $T = 35 \text{ °C}$, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$).	52
Figure IV-9	Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination de la Tylosine ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 35 \text{ °C}$, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$)	53

Figure IV-10 Effet du temps d'électrolyse sur la cinétique d'élimination de la Tylosine ($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 10$ mg/L, $T = 35$ °C, $i = 15$ mA/cm ²).....	54
Figure IV-11 Influence de la densité de courant sur la consommation des électrodes ($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 35$ °C).....	55
Figure IV-12 Influence de la densité de courant sur le rendement Faradique ($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 35$ °C).....	55

Chapitre V: Modélisation et optimisation

Figure V-1 Diagramme des résidus.....	61
Figure V-2 Surfaces de réponses dans le plan densité de courant- temps d'électrolyse ($T = 30$ °C et $[Tylo]_0 = 47.5$ mg/L)	62
Figure V-3 Courbes iso-réponses dans le plan densité de courant- temps d'électrolyse ($T = 30$ °C et $[Tylo]_0 = 47.5$ mg/ L)	62
Figure V-4 Surfaces de réponses dans le plan temps d'électrolyse - concentration initiale en Tylosine ($T = 30$ °C et $i = 12.5$ mA/cm ²).....	63
Figure V-5 Courbes iso-réponses dans le plan temps d'électrolyse - concentration initiale en Tylosine ($T = 30$ °C et $i = 12.5$ mA/cm ²).....	63
Figure V-6 Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - densité de courant ($T = 30$ °C et $t = 95$ min).....	64
Figure V-7 Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - densité de courant ($T = 30$ °C et $t = 95$ min	64
Figure V-8 Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - temps d'électrolyse ($T = 30$ °C et $i = 10$ mA/cm ²)	65
Figure V-9 Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - temps d'électrolyse ($T = 30$ °C et $i = 10$ mA/cm ²	66
Figure V-10 Spectres d'absorption de la solution de Tylosine durant l'électrocoagulation dans les conditions optimales : $[Tylo]_0 = 50$ mg/L; $i = 10$ mA/cm ² ; $T = 30$ °C; $t = 89$ min.....	67
Figure V-11 Courbes d'interactions	68
Figure V-12 Diffractogramme obtenu à partir des floes	71

Liste des tableaux

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Tableau I-1 Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens	5
Tableau I-2 Matériaux des électrodes utilisées en électrocoagulation	11

Chapitre II: Plans d'expériences

Tableau II-1 Valeurs de ϖ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite .	36
---	----

Chapitre III: Matériels et méthodes

Tableau III-1 Caractéristiques physico-chimiques de la Tylosine	38
--	----

Chapitre V: Modélisation et optimisation

Tableau V-1 Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	56
Tableau V-2 Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=4}$)	57
Tableau V-3 Matrice des essais au centre du domaine	58
Tableau V-4 Coefficients du modèle	58
Tableau V-5 Valeurs de t_j	59

Introduction

Introduction

Depuis le 20^{ème} siècle, une industrialisation intense et incontrôlable se développe dans plusieurs pays du monde dans divers secteurs d'activités: industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, pétrolières, etc. Cette industrialisation intense, entraîne dans l'environnement l'apparition de polluants émergents réfractaires. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, s'ajoutent les composés d'origine pharmaceutique.

La consommation des médicaments est devenue de plus en plus importante ces dernières années. En effet, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire chaque année. La présence de plus de 150 produits pharmaceutiques tels que les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les hormones et d'autres dans diverses matrices environnementales à des concentrations variant du nanogramme au microgramme par litre a été mise en évidence. Les médicaments sont rejetés dans l'environnement sous forme de molécule-mère et de métabolites par les effluents d'eaux usées municipales, le lessivage et le ruissellement des terres agricoles. L'accumulation des résidus médicamenteux dans l'environnement peut entraîner un phénomène d'antibiorésistance et présenter des risques pour l'écosystème aquatique et terrestre.

La pollution par les médicaments est donc une problématique émergente. Compte tenu de la faible potentialité du traitement par les stations d'épuration les résidus des médicaments quittent le plus souvent ces stations presque inchangées et par conséquent plusieurs technologies sont en cours d'expérimentation et développement pour éliminer ou minimiser la présence de ces molécules dans l'environnement.

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de dépollution par électrocoagulation de solutions aqueuses synthétiques chargées en substance médicamenteuse dans la perspective d'une application à un effluent réel. Dans ce contexte, notre choix s'est porté sur la molécule de Tylosine de grande consommation non biodégradable, toxique et résistante dans le milieu environnemental.

Le procédé d'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui suscite beaucoup d'intérêt ces dernières années principalement pour son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, mais surtout en raison de sa grande efficacité. Il semble à ce titre être une alternative intéressante pour le traitement de composés réfractaires.

Notre présent travail consiste à étudier l'élimination de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation. Ce mémoire est composé de cinq chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique, qui comprend une étude sur les polluants d'origine pharmaceutique, les procédés d'élimination des polluants organiques et plus particulièrement la coagulation-floculation et l'électrocoagulation et enfin quelques résultats rapportés par d'autres auteurs sur l'influence des paramètres opératoires sur le taux d'élimination des polluants par le procédé d'électrocoagulation.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les plans d'expériences. Une description détaillée sur la méthode utilisée pour trouver le modèle mathématique permettant de donner le rendement d'élimination de la Tylosine en fonction des paramètres opératoires choisis a été présentée.

Le troisième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental ainsi que les techniques d'analyses analytiques et préparations des solutions utilisées.

Dans le quatrième chapitre sont rassemblés les résultats de l'exploitation de la partie étude préliminaire, la cinétique et l'interprétation des résultats obtenus dans l'étude des paramètres influents sur l'élimination de la Tylosine.

Enfin, le dernier chapitre, a été consacré à l'élaboration du modèle du premier degré reliant le taux d'élimination de la Tylosine en fonction des paramètres opératoires. Le tracé des courbes iso-réponses et des surfaces de réponses en fonction des différents paramètres étudiés ainsi que la détermination des conditions optimales de fonctionnement de notre procédé.

Enfin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives concernant le procédé d'électrocoagulation.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Présence des médicaments dans l'environnement

Les médicaments ont joué un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisées en médecine humaine et vétérinaire. Dans de nombreux domaines notamment ceux liés à l'agriculture et l'aquaculture, les produits pharmaceutiques servent à l'élimination des parasites et à la stimulation de la croissance des élevages.

L'utilisation croissante des médicaments et l'élimination inadéquate de ces derniers sont sans aucun doute à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques et terrestres par un large spectre de molécules. Les médicaments sont rejetés dans l'environnement sous forme de molécules mères et de métabolites par les effluents d'eaux usées municipales le lessivage et le ruissellement des terres agricoles ainsi que les activités aquacoles [1 – 3].

A cause de la faible potentialité du traitement par les stations d'épurations, les résidus des médicaments quittent le plus souvent ces stations presque inchangées [4]. En effet l'efficacité des stations d'épuration varie entre 20 et 99% pour les substances médicamenteuses. La dégradation de 28 antibiotiques a été effectuée dans les stations d'épuration conventionnelles à charbon actif ou utilisant la microfiltration et l'osmose inverse.

On dispose actuellement de données significatives concernant les troubles engendrés par les substances médicamenteuses sur la faune et la flore notamment en matière de développement et de la reproduction. Ces produits peuvent être considérés comme des polluants persistants de plus leurs rejets en continu conduit à leur accumulation et concentration dans les chaînes environnementale [5,6].

I.2 Consommation mondiale de certains médicaments

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du nord, le Japon consomment à eux seuls environ 80 % du marché mondial pour moins de 15 % de la population du globe.

I.2.1 Médicaments à usage vétérinaire

Le Tableau (I-1) donne le tonnage et la proportion de quelques classes d'antibiotiques à usage vétérinaire.

Tableau I-1 : Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens [7].

Groupe d'antibiotiques	Danemark		Finlande		France		Hollande		Suède		Royaume Uni	
Aminoglycosides	11,6	(10,0)	0,3	(2,0)	77,0	(6,0)	9	(2,0)	0,6	(4,0)	22,0	(5,0)
Amphénicols, phénicols	0,3	(0,3)	ns	ns	5,2	(0,4)	ns	ns	ns	ns	ns	ns
β -lactames et cephalosporines	34,5	(30,0)	8,7	(62,0)	112,0	(9,0)	45	(10,0)	9,6	(60,0)	63,0	(13,0)
Fluoroquinolones et quinolones	0,4	(0,3)	0,1	(0,6)	20,0	(1,6)	7	(1,5)	0,2	(1,0)	1,1	(0,2)
Macrolides et lincosamides	16,0	(14,0)	0,5	(3,7)	96,0	(8,0)	24	(5,0)	1,1	(7,0)	59,0	(12,0)
Sulfonamides et trimethoprime	12,7	(11,0)	2,3	(16,0)	240,0	(19,0)	93	(21,0)	2,9	(18,0)	77,0	(16,0)
Tétracyclines	30,0	(26,0)	1,3	(8,9)	638,0	(50,0)	269	(59,0)	1,3	(8,0)	243,0	(51,0)
Autres antibiotiques	8,4	(7,0)	1,0	(7,0)	82,0	(6,5)	6	(1,3)	0,4	(2,0)	11,0	(2,3)
TOTAL	114,0		14,2		1 270,0		453		16,1		476,0	

ns : non spécifié

Après absorption par l'organisme les médicaments peuvent être excrétés inchangés ou partiellement métabolisés. Les métabolites hydrophiles éliminés dans les urines peuvent être très nombreux et il est très difficile de les rechercher dans les divers endroits de l'environnement.

I.2.2 Sources d'effluents pharmaceutiques

I.2.2.1 Industrie chimique fine

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits des réactions secondaires et ce malgré les progrès importants réalisés au cours des dernières années pour améliorer les rendements des réactions et utiliser moins de réactifs nocifs [8].

I.2.2.2 Etablissements de soins

Ils utilisent des agents chimiques très variés : biocides, réactifs de laboratoire, cosmétiques, produits phytosanitaires et bien entendu des médicaments et produits de diagnostic [8].

I.2.2.3 Elevages industriels d'animaux

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de médicaments utilisés comme promoteurs de croissance (Tylosine).

Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez longues mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules [9].

I.2.2.4 Elevages industriels piscicoles

Les manipulations de poissons dans les élevages provoquent des stress importants à l'origine de la baisse d'efficacité de leur système immunitaire avec des risques de colonisation bactérienne et d'infection. De plus les conditions d'hygiène ainsi que la forte densité de poissons, les difficultés d'isolement des animaux malades et l'absence de barrière sanitaire augmentent les risques de propagation des infections d'où l'usage des antibiotiques à titre préventif [10].

I.3 Impact sur la flore et faune

I.3.1 Impacts sur les écosystèmes aquatiques

La très large et même trop large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans les chaînes environnementales.

L'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes dépotabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement de traitement des eaux ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels ou artificiels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement [11].

Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme [12]. Les tests de toxicité aiguë permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles : l'ofloxacine par exemple est particulièrement toxique pour les bactéries, la sulfadiméthoxine l'est pour les invertébrés et la Tylosine, la chlortétracycline ou l'érythromycine le sont plus pour les algues [13].

I.3.2 Impacts sur les écosystèmes terrestres

La présence d'antibiotiques peut aussi affecter la qualité des sols et la santé humaine. Ils agiraient :

- en perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques,
- en créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux traités [14]. Une revue sur l'acquisition de gènes codant pour la résistance de bactéries dans les sols a été publiée par Seveno [15].

Après épandage de ces purins et fumiers sur les sols, les bactéries résistantes à la tétracycline augmentent dans les sols mais aussi dans les eaux souterraines mais cette augmentation est réversible après cessation de la fertilisation [16].

- les résidus d'antibiotiques posent plusieurs problèmes majeurs. Leur présence dans l'environnement même à de faible concentration favoriserait le maintien et le développement de la résistance bactérienne aux antibiotiques, cette résistance est un problème majeur sur la santé publique [16].

I.4 Traitement des effluents pollués

1.4.1 Procédés classiques

L'élimination des produits pharmaceutiques représente aujourd'hui un enjeu important pour préserver la qualité de l'eau. Ainsi des systèmes technologiques d'élimination des polluants organiques tels que les produits pharmaceutiques sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant :

- les traitements physiques : l'adsorption et la technologie membranaire, etc
- les traitements chimiques tels que l'échange d'ions, l'oxydation par l'oxygène, l'ozone et bien d'autres oxydants
- les traitements biologiques : traitement aérobie et anaérobie.

Dans cette étude nous nous intéresserons plus particulièrement à la coagulation-floculation et l'électrocoagulation.

I.4.2 Coagulation chimique

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique souvent appliqué pour le traitement des eaux usées industrielles pour diminuer d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) avant un traitement biologique. Cependant ce procédé génère de grosses quantités de boues en fin de traitement ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur valorisation [17].

Le procédé de coagulation-floculation est basé sur l'ajout d'un coagulant conduisant à la formation de floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par

décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés sont : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [17, 18].

Il est nécessaire de rappeler que peu d'études sont consacrées au traitement des eaux contenant des composés pharmaceutiques par le procédé de coagulation-floculation. D'autre part parmi ces travaux très peu d'entre eux rapportent de faibles rendements d'élimination des composés médicamenteux via ce procédé utilisant des coagulants à base d'alumine et/ou de fer. Par conséquent, ce procédé ne semble pas efficace dans l'élimination de certains composés organiques.

La formation de floccs par ce procédé peu se décomposer en trois étapes distinctes qui sont la formation de radicaux d'hydroxydes métalliques, la coagulation suivie de la floculation (Figure I-1).

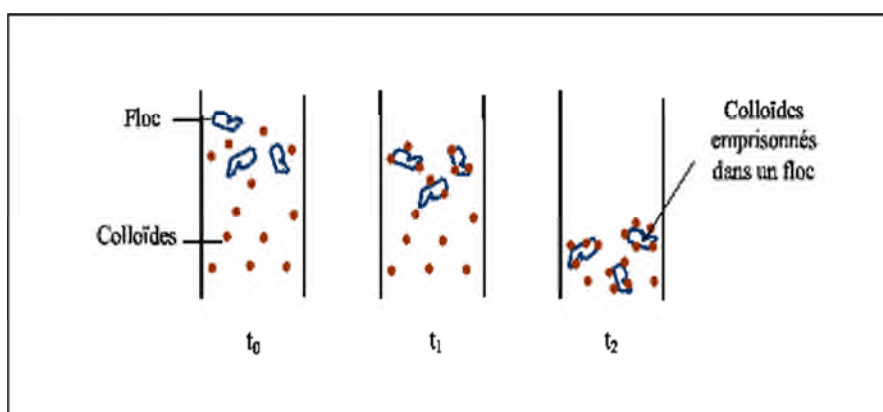


Figure I-1 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [19].

I.4.3 Electro-Coagulation

L'électrocoagulation est une technologie développée pour le traitement des effluents industriels générant la pollution d'origine minérale ou organique. Cette technique est basée sur une production in situ de cations métalliques par dissolution électrochimique d'électrodes de fer ou d'aluminium sous l'effet d'un courant électrique. Il se produit ainsi une dissolution de l'anode et avec les hydroxydes produits à la cathode, ils flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspension. Les composés organiques sont alors piégés par

complexation ou attraction électrostatique. Pour ce procédé, des micropolluants peuvent s'adsorber à la surface des floes d'où la diminution du polluant en solution. A la fin du processus on obtient une eau traitée et décontaminée. L'électrocoagulation a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée pour divers polluants dont les métaux lourds, les composés organiques et pour certains effluents industriels [20].

L'électrocoagulation est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. On peut identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- les phénomènes électrochimiques,
- la coagulation et la floculation,
- l'hydrodynamique [21].

La figure I-2 résume l'ensemble des interactions pouvant apparaître dans d'électrocoagulation avec par exemple des électrodes en aluminium.

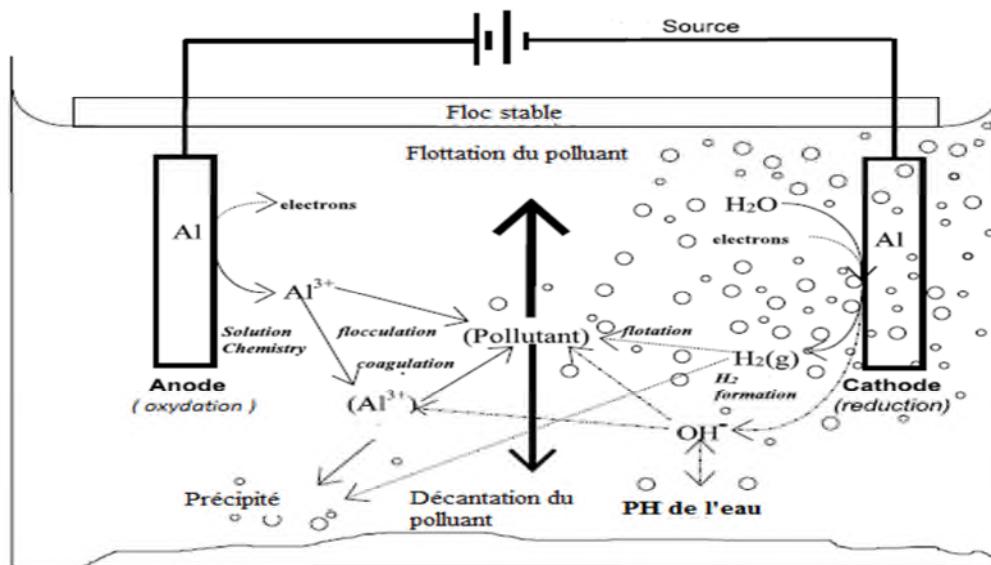


Figure I- 2 : Les interactions existantes dans un réacteur d'électrocoagulation [21].

I.4.3.1 Différents matériaux utilisés pour les électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées sont celles en fer et en aluminium. Cependant, des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrodes. Le tableau I-2 illustre quelques couples d'anode/cathode qui sont utilisés en électrocoagulation.

Tableau I-2: Matériaux des électrodes utilisées en électrocoagulation.

Electrodes utilisées	Références
Anode en plomb et cathode en acier inox	[22]
Titane /Platine et Ti/Pt/Ir	[23]
Al et Mn	[24]
Fe/Fe	[25- 34]
Fe/Al ou Al/Fe	[28, 35, 40]
Zn/Ni	[36]
Al/Al	[27, 28, 33]

I.4.3.2 Réactions électrochimiques aux électrodes

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles est appliqué un courant électrique qui va donner lieu à des réactions électrochimiques.

Les électrodes les plus communément utilisées en EC sont les électrodes en aluminium et en fer. On aura donc une réaction d'oxydation du métal à l'anode selon la réaction ci-dessous :



Dans le cas d'une électrode en fer la dissolution de ce métal se fait selon la réaction ci-dessous :



Les ions ferreux précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à un PH supérieur à 6 selon la réaction :



Cependant, les ions ferreux sont instables dans un milieu contenant de l'oxygène dissout et peuvent se transformer en ions ferriques comme l'indique la réaction suivante [37]:



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes et on distingue dans le cas du fer des complexes tels que FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeO}(\text{OH})$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$.

Ces complexes s'adsorbent sur les particules et annulent leurs charges colloïdales, ce qui conduit à l'établissement de l'émulsion [38].

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation d'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent empêchent la formation de dépôt sur la cathode et cela selon la réaction suivante [39]:



I.4.3.3 Loi de Faraday

La quantité de matière produite ou consommée lors d'une réaction électrochimique se calcule par la loi de Faraday et est fonction de la durée de l'opération t et de l'intensité du courant I .

$$m = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{v_e \cdot F} \quad (\text{I-6})$$

Où:

- M : Masse molaire de l'espèce considérée ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- Δt : Durée d'électrolyse (s);
- I : Intensité du courant imposé (A).
- v_e : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée [40].

La relation (I-6) suppose que les électrons échangés ont servi effectivement à la réaction considérée.

Une partie de l'énergie imposée peut être utilisée par des réactions secondaires d'où la notion de rendement faradique. Il se détermine par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de B sur la quantité d'électricité réellement consommée ou produite.

Soit la réaction suivante : $A + \nu_e e^- \rightarrow B$ (I-7)

Le rendement faradique est donnée par :

$$\Phi = \frac{\nu_e \cdot F \cdot m_B}{Q \cdot M_B} \quad (I-8)$$

Avec :

- Q: Charge électrique ;
- m_B : Masse de l'espèce B formée [41].

I.4.3.4 Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

Comme tous les procédés de traitement des eaux, l'électrocoagulation présente des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'application.

Plusieurs auteurs ont comparé ce procédé avec les procédés de coagulation chimique classiques.

I.4.3.4.1 Avantages du procédé d'électrocoagulation

- L'ajout de substances chimiques n'est pas exigé dans le procédé d'électrocoagulation. Seule l'augmentation de la salinité de l'effluent peut s'avérer nécessaire pour accroître la conductivité électrique de l'effluent [42, 43].
- L'utilisation de l'EC permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet un grand gain de compacité des installations et une possibilité d'automatisation [44].

- Le procédé est très efficace pour des pollutions dues à des colloïdes très fins. Avec d'autres procédés (coagulation chimique) ces polluants imposent des étapes plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées [45, 46].
- Les boues obtenues dans le procédé d'EC sont plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la flottation et la décantation plus aisées et diminue le volume des boues [47].
- Le champ électrique entre les électrodes conduit à la destruction de certaines souches de bactéries et cela a été prouvé en utilisant des électrodes en titane [46].

I.4.3.4.2 Inconvénients du procédé d'électrocoagulation

- Le procédé d'électrocoagulation est basé sur des réactions électrochimiques. L'effluent à traiter doit donc être un électrolyte, ce qui impose un ajout de sel (généralement NaCl) pour les effluents à faible conductivité.
- La présence des ions calcium et hydrogénocarbonates provoquent des dépôts de carbonates de calcium sur la cathode, ce qui augmente la résistance électrique de la cellule [35, 48].
- L'EC est sans effet sur certains types de pollutions tels que ceux dues à des fluides complètement miscibles à l'eau.

I.5 Principaux paramètres influents sur l'élimination des composés organiques et pharmaceutiques récalcitrants par le procédé d'EC

I.5.1 Influence du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est un paramètre très important dans le procédé d'électrocoagulation. Le temps d'électrolyse est en relation directe avec la quantité d'ions libérés dans la solution. Les ions libérés neutralisent les charges des particules et initient ainsi la coagulation. Ces observations sont faites par *Daneshvar et al.* [39] et *Ait Ounissa et al.* [41]. L'efficacité d'élimination dépend donc directement de la concentration en ions produits par les électrodes.

Des études faites sur des colorants textiles et un antibiotique (Tétracycline) montrent clairement que le temps d'électrolyse est un facteur très important sur le rendement

d'élimination du polluant. L'augmentation de ce paramètre joue en faveur sur le rendement d'élimination de polluant par le procédé d'EC.

Dans une étude faite par *Song et al.* [49] sur le C.I. Reactive Blue 19 (RB19), un colorant textile en utilisant des électrodes en fer un taux de décoloration de 96% a été atteint pour un temps d'électrolyse de 30 min. Les résultats sont illustrés dans la figure I- 3 suivante.

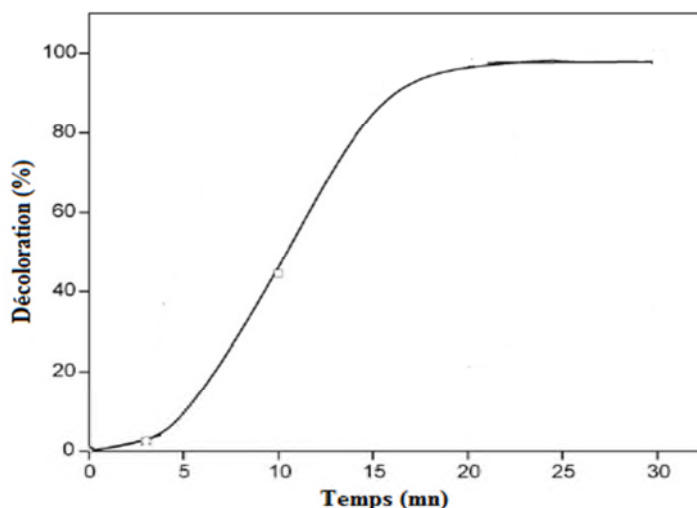


Figure I-3 : Influence du temps d'électrolyse sur le rendement de décoloration du RB 19 ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $T = 30^\circ\text{C}$) [49]

- *Daneshvar et al.* [39] ont étudié l'influence du temps d'électrolyse sur deux colorants textiles basiques : C. I. Basic Red 46 (BR46) et le C. I Basic Blue 3 (BB3) en utilisant une anode en fer et une cathode en acier.

Le suivi de la variation du pourcentage de décoloration a été réalisé et les résultats montrent que le pourcentage de décoloration dépasse les 95 % pour les deux colorants (RB 46 et BB 3) après 5 min d'électrolyse (figure I-4).

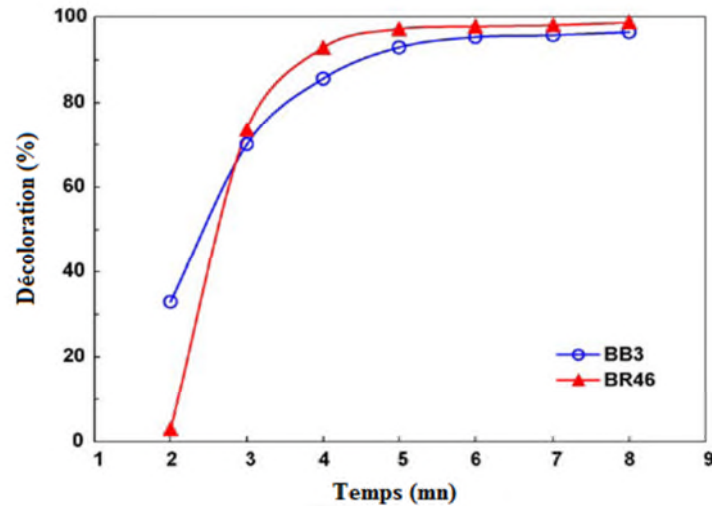


Figure I-4 : Influence du temps d'électrolyse sur le pourcentage de décoloration du BB3 et du RB 46 ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $i(\text{RB } 46) = 60 \text{ A/m}^2$, $i(\text{BB } 3) = 80 \text{ A/m}^2$) [39].

- Dans le cadre d'une étude visant l'élimination d'un antibiotique qui est la Tétracycline par le procédé d'EC en utilisant des électrodes en aluminium, *Ait Ounissa et al* [41] rapporte un taux d'élimination de 98% de la tétracycline en solution au bout de 12 min de traitement

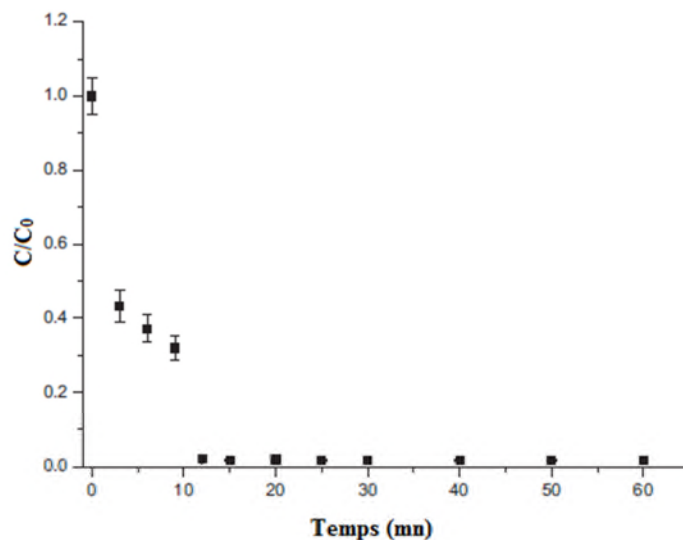


Figure I-5 : Influence du temps d'électrolyse sur l'élimination de la Tétracycline ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$, $I = 0.9 \text{ A}$) [41].

1.5.2 Influence de la densité de courant

La densité de courant joue elle aussi un rôle principal dans le processus d'électrocoagulation. L'augmentation de la densité de courant d'électrolyse permet une meilleure élimination des composés organiques en général et des composés pharmaceutiques en particulier. L'accélération de la décoloration associée à l'augmentation du courant s'explique par une production plus importante des ions métalliques générés par l'oxydation du métal [41, 49, 50].

- Song *et al.* [49] ont observé qu'une augmentation de la densité de courant jusqu'à 15 mA/cm² accélère la décoloration du colorant textile C.I Reactive Blue 19 (RB 19) (figure I-6) en utilisant des électrodes en fer.

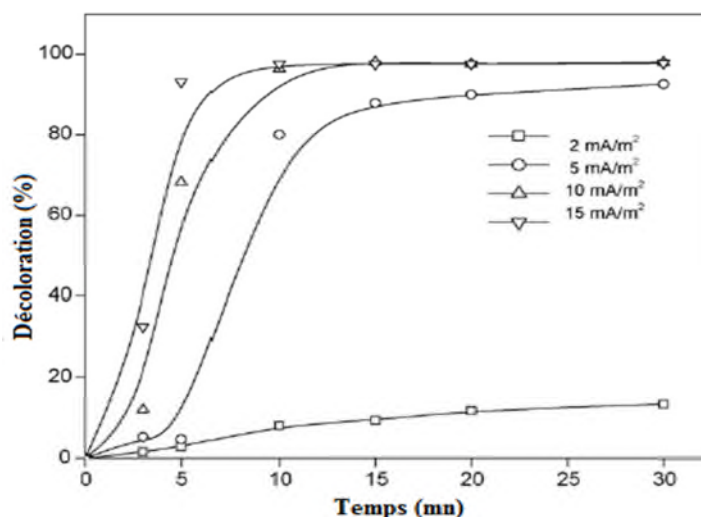


Figure I-6 : Influence de la densité de courant sur la décoloration du RB19
(C₀ = 100 mg/L, T = 30 °C) [49].

- Les mêmes observations ont été rapportées par Daneshvar *et al.* [50] pour la décoloration du C.I Acide Yellow 23 (AY23) en utilisant des électrodes en fer. Les résultats obtenus concernant l'évolution du pourcentage de décoloration en fonction de la densité de courant appliquée sont donnée (figure I-7) ci-dessous :

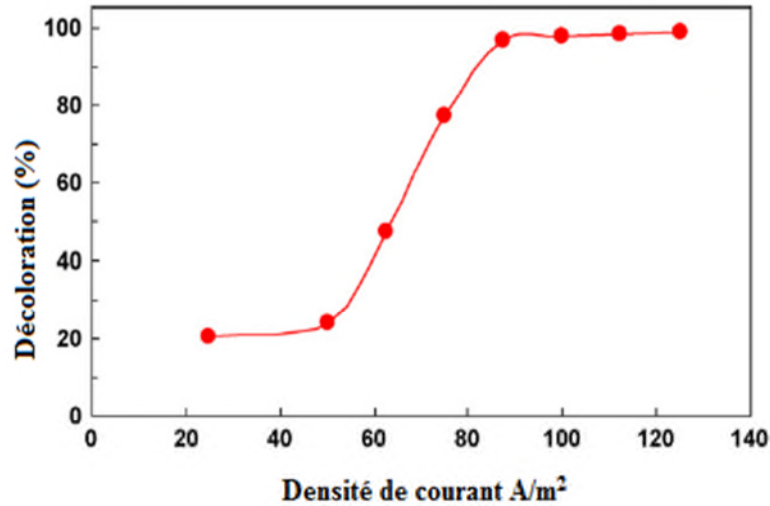


Figure I-7 : Influence de la densité de courant sur le taux décoloration du (AY23)
($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $t = 5 \text{ mn}$, $W = 200 \text{ tr/mn}$) [50].

- *Ait Ounissa et al.* [41] qui se sont intéressés à l'élimination de la tétracycline par électrocoagulation ont aboutit aux mêmes résultats à savoir une augmentation du taux d'élimination de l'antibiotique avec l'augmentation de la densité de courant (figure I-8). Ils attribuent ceci à une augmentation des ions métalliques libérés avec l'augmentation de la densité de courant.

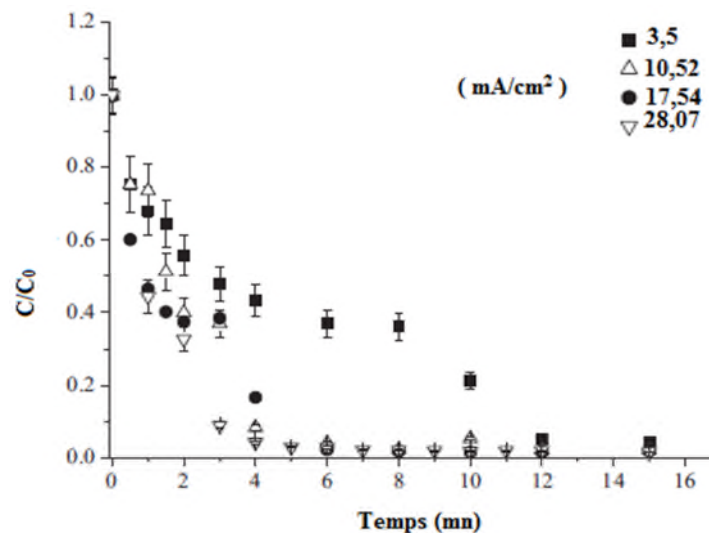


Figure I-8 : Influence de la densité de courant sur le taux d'élimination de la Tétracycline
($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$) [41].

I.5.3 Influence de la température

La température est un paramètre susceptible d'influer sur l'électrocoagulation de certains polluants comme le montrent certains travaux publiés et qui sont cités ci-dessous :

Song et al. [49] ayant étudié l'influence de la température sur le procédé d'EC en présence des électrodes en fer dans le cas du C.I. Reactive Blue 19 (RB 19) ont montré que le taux de décoloration augmente d'une manière significative avec l'augmentation de la température. En effet, la décoloration est de 25 % pour une température de 10 °C alors qu'elle est pratiquement totale (99 %) pour une température de 30 °C. Notons qu'au delà de 30 °C, une baisse du taux de décoloration a été observée (figure I-9).

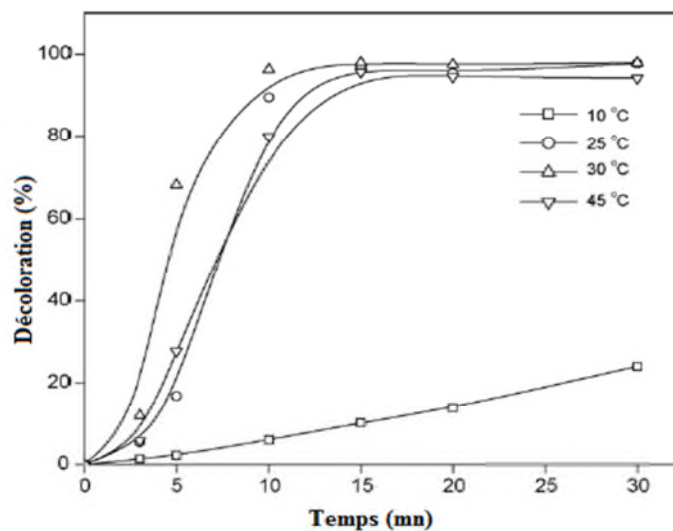


Figure I-9 : Influence de la température sur le taux de décoloration du RB19

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ mn}$) [49].

- *Daneshvar et al.* [51] ont eux aussi observé le même comportement du taux de décoloration en variant la température pour le colorant Acide red 14 (AR 14) avec des anodes en fer et des cathodes en acier. Un taux de décoloration de 97 % est atteint à une température de 32 °C et au delà de cette dernière une légère baisse du taux de décoloration est observée (figure I-10). Dans cette étude l'influence de la température ne semble pas très importante dans le domaine d'étude (12 - 57 °C).

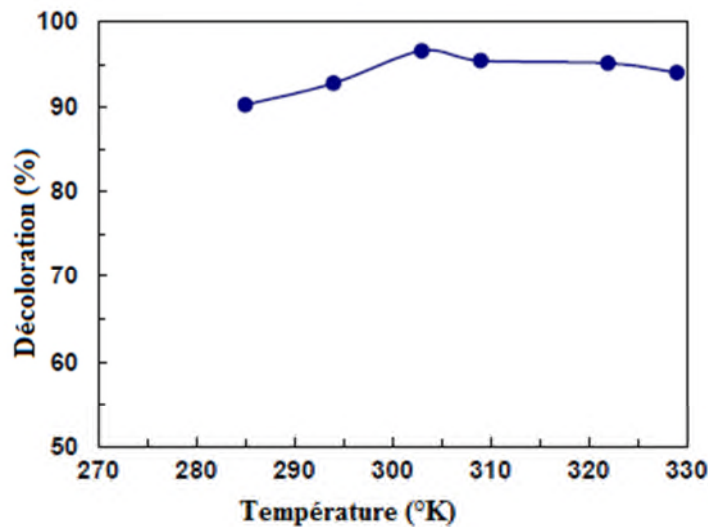


Figure I-10 : Influence de la température sur le rendement de décoloration du AR14
($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $i = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 4 \text{ mn}$) [51].

I.5.4 Influence de la concentration initiale

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'électrocoagulation. *Daneshvar et al.* [51] expliquent que pour des concentrations élevées, la capacité d'adsorption des floes sur les hydroxydes métalliques diminue. Donc la puissance requise pour atteindre un taux de dépollution voulu augmente.

- A titre d'exemple on prend une étude faite par *El-Ashtoukhy et al.* [52] dans leur étude concernant l'élimination du colorant textile C. I. Acide Green dye 50 (AG 50) en utilisant des électrodes en aluminium ont montré que l'augmentation de la concentration initiale en colorant réduit le taux de décoloration qui passe de 96 % à 92 % lorsque la concentration passe de 100 à 300 mg/L (figure I-11).

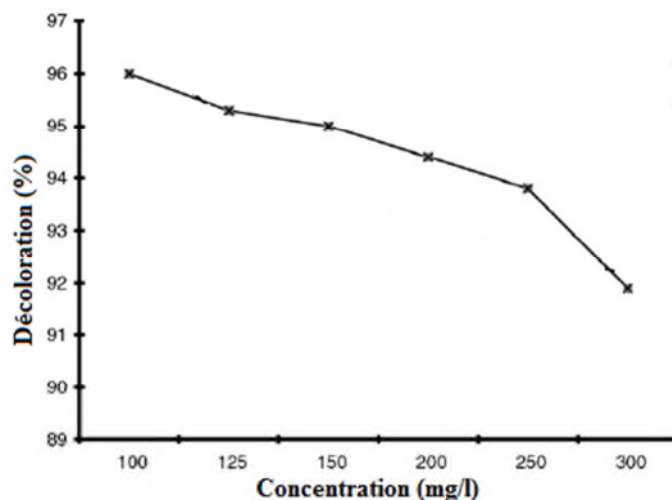


Figure I-11 : Influence de la concentration initiale sur le taux de décoloration de l'AG 50
($i = 1.67 \text{ mA/cm}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 21 \text{ mn}$) [52].

- La même tendance a été faite présentée dans les travaux de *Daneshvar et al.* [50] sur l'élimination du colorant textile C.I Acide Yellow 23 (AY 23) avec des électrodes en fer (Figure I-12) et l'élimination du colorant textile C.I Acide Red 14 (AR 14) en utilisant une anode en fer et une cathode en acier. Les résultats obtenus (Figure. I-13) montrent bien l'effet défavorable de l'augmentation de la concentration sur le taux d'élimination du colorant.

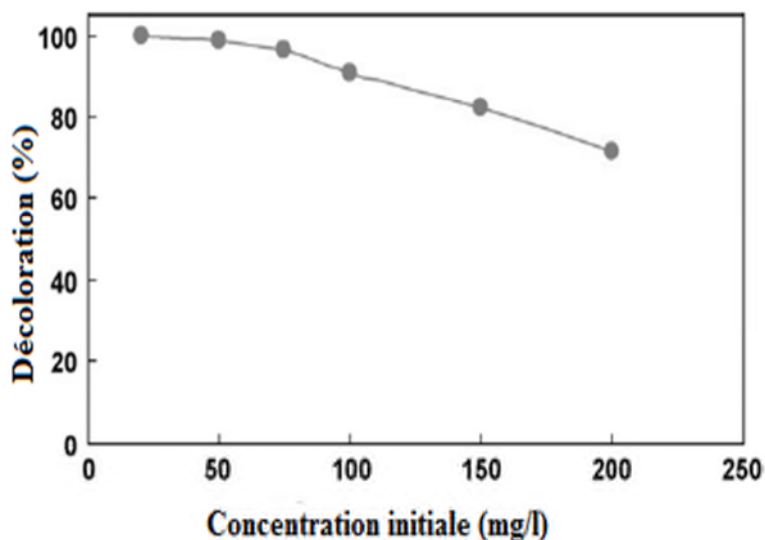


Figure I-12 : Influence de la concentration initiale sur le taux de décoloration du (AY 23)
($i = 112.5 \text{ A/m}^2$, $t = 5 \text{ mn}$, $W = 200 \text{ tr/mn}$) [50].

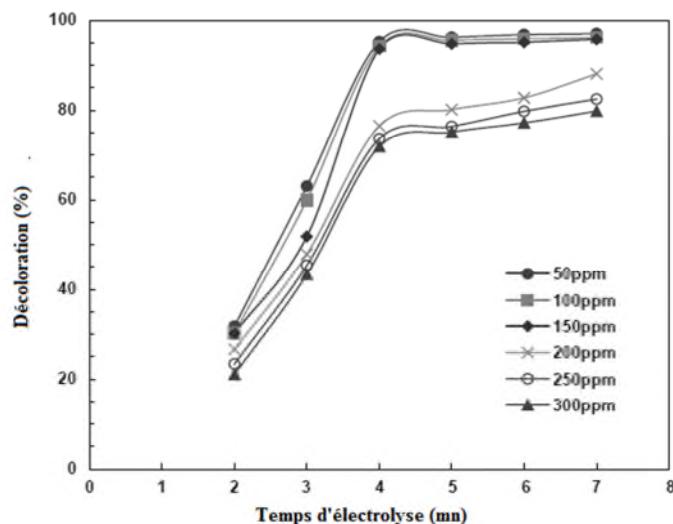


Figure I-13 : Influence de la concentration initiale sur la décoloration du AR14
($i = 80 \text{ A/m}^2$, $t = 5 \text{ mn}$) [51]

- Dans l'étude concernant la Tétracycline réalisée par *Ait Ounissa et al.* [41], les mêmes conclusions que celles formulées par les auteurs précédemment cités ont été tirées (Figure I-14). Un rendement de 86% a été obtenu après seulement 2 minutes d'électrolyse pour une concentration initiale en Tétracycline de 10 mg/L et un rendement plus faible (50%) a été obtenu pour une concentration initiale en Tétracycline de 300 mg/L pour le même temps [41].

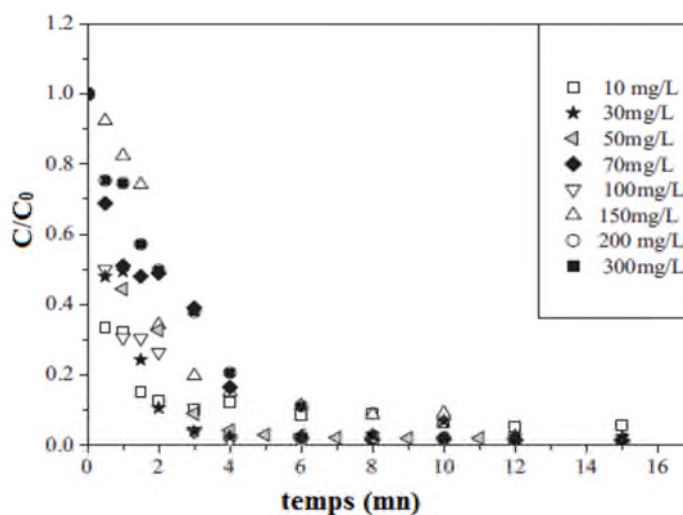


Figure I-14 : Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de la Tétracycline
($I = 0.8 \text{ A}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 400 \text{ tr/mn}$) [41]

I.6 Evolution du taux d'abattement en DCO des effluents traités par électrocoagulation

La littérature décrit un grand nombre de procédés de traitement par électrocoagulation et on peut citer quelques résultats obtenus :

- *Can et al.* [53] dans une étude comparant l'électrocoagulation, la coagulation chimique et le couplage des deux sur un mélange d'effluents textiles en utilisant des électrodes en aluminium. Ils ont trouvé une efficacité d'abattement en DCO de 50 % pour l'électrocoagulation de 78 % pour la coagulation chimique et 79.5 % dans le cas du procédé couplé EC-CC au bout d'un temps de 10 min [53].
- Dans une étude se portant sur l'utilisation du procédé d'électrocoagulation appliqué à des effluents issus de l'industrie pharmaceutique et cosmétique réalisées par *Borosky et al.* [54] en présence des électrodes en fer des valeurs de la turbidité et de la DCO ont été enregistrées à un pH initial de 6.0 au cours du processus d'EC.

D'après la figure ci-dessous représentant l'évolution du taux d'abattement en DCO et de la turbidité durant le processus d'EC. On remarque que le taux d'abattement en DCO connaît un pic à 90 min d'électrolyse.

Après 90 min on remarque une chute considérable du taux d'abattement en DCO, ce qui suggère que les troupeaux coagulés peuvent être partiellement redissout ; cet effet peut-être résultat de l'élévation du pH au cours de l'EC [54].

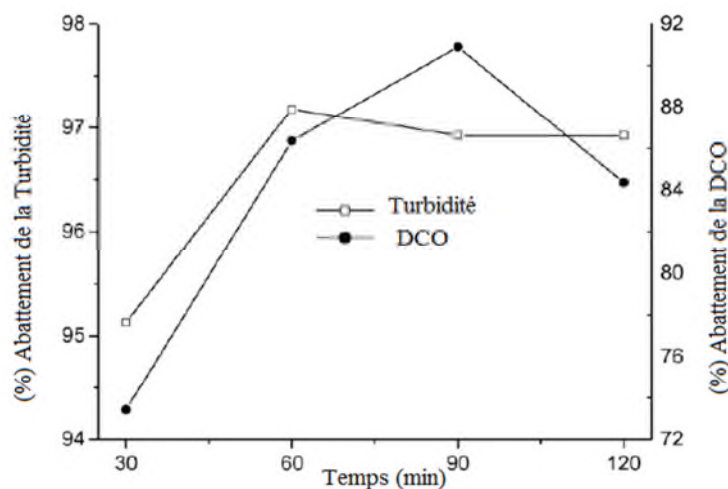


Figure I-15 : Evolution du taux d'abattement en DCO et de la turbidité [54].

Références bibliographiques

- [1] T. Heberer. Occurrence fate and removal of pharmaceutical residues in aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letter* 131 (2002) 5-17.
- [2] M. S. Diaz-Cruz, M. J. Lopez De Alda, D. Barcelo. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in analytical Chemistry* 22 (2003) 340 – 351.
- [3] N. Paxeus. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to aquatic environment. *Water Science and Technology* 50 (2004) 253 – 260.
- [4] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, J. N. Lester. Human pharmaceuticals in waste water treatment processes. *Critical Review in Environmental Science and Technology* 35 (2005) 401 – 427.
- [5] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, J. N. Lester. Aquatic environmental assessment of the top 25 english prescription pharmaceuticals. *Water Research* 36 (2002) 5013 – 5022.
- [6] G. Ankley, B. Brooks, D. Huggett, D. Sumpter. Repeating history pharmaceuticals in the environment. *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 8211 – 8217.
- [7] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phenol, colorant et antibiotiques) par oxidation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse de Doctorat d'état. Université A. MIRA- Béjaia (2013).
- [8] Médicaments et Environnement. Rapport de l'académie nationale de pharmacie. France (Septembre 2008).
- [9] E. Pierini, G. Famiglini, F. Mangani, A. Cappiello. Fate of enrofloxacin in swine sewage. *J. Agriculture Food Chem*, 52 (2004) 3473-3477.
- [10] R. Naylor, M. Burke. Aquaculture and ocean resources: raising tigers of the sea. *Annual Review of Environment and Resources*, 30 (2005) 185-218.
- [11] Y. Levi. Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux, *Environnement Risques Santé*, 5 (2006) 261-265.
- [12] H. Sorum. Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In *Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin*, Aarestrup FM ed, Washington DC, USA, American Society for Microbiology Press, (2006) 213-238.

- [13] M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*, 69 (2006) 334-342.
- [14] N. Kemper. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological Indicators*, 8 (2008) 1-13.
- [15] N. A. Seveno, D. Kallifidas , K. Smalla , J. D. van Elsas, J. M. Collard , A. D Karagouni, E.M.H Wellington. Occurrence and reservoirs of antibiotic resistance genes in the environment, *Reviews in Medical Microbiology*, 13 (2002) 15-27.
- [16] J. N. LOUVET. Effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boue actives. Etude du cas de l'érythromicine, du floc bactérien au réacteur biologique. Thèse de doctorat l'institut national polytechnique de lorraine. Université de Nancy (2010).
- [17] S. Kadouche. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université M. Mammeri. Tizi Ouzou (2013).
- [18] R. Ayeche. Treatment by electrocoagulation-flocculation of dairy wastewater with residual lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba). *Energy Procedia* 18 (2012) 174-156.
- [19] K. Bensadok. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe. Thèse de Doctorat d'Etat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2007).
- [20] T. Picard. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat. Universités de Limoges (2000).
- [21] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 211 (2002) 233-248.
- [22] E. A. Vik, D .A. Carlson, A. S. Eikum, E. T. Gjessing. Electrocoagulation of potable water. *Water Research* 18 (1984) 1355-1360.
- [23] J. I. Garrote, M. Bao, P. castro and M. J. Bao. treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process, *Water Research* 29 (1995) 2605-2608.
- [24] EDF GDF Services et partenaires. La depollution par électrocoagulation-electroflottation : Le procédé Ecolyse, Echo vert, Galvano-Organo-Traitements de surface, 658(Septembre 1995).

- [25] J. G. Ibanez, M. M. Takimoto, R. C. Vasquez, S. Basak, N. Myung, K. Rajeshwar. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment: Electrocoagulation of oily wastewater, *Journal of Chemical Education* 72 (1995).
- [26] H. K. Hansen, P. Nunez, R. Grandon. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic, *Minerais Engineering*, 19 (2006) 521-524.
- [27] C.L. Lai, K.S. Lin. Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B 136 (2006) 183-187.
- [28] J. Mrozowski, J. Zielinski. Studies of Zinc and Lead removal from industrial wastes by electrocoagulation, *Environment Protection Engineering*, 9 (1983) 77-85.
- [29] A.K. Golder, N. Hridaya, A.N. Samanta, S. Ray. Electrocoagulation of méthylène blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B 127 (2005) 134-140.
- [30] A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent- Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, 122 (2006) 107-115.
- [31] A. E. Wilcock, M. Brewster and G. Peck. Use of electrochemical technology to remove color and other contaminants from textile mill effluents. *Environmental Chemistry of Dyes and pigments*, ISBN 0-471-58927-6 (1996).
- [32] S. G. Christoskova, D. L. Lazarov. Electrochemical method for purification and discolouration of cellulose-paper industry wastewaters, *Environment Protection Engineering*, 14 (1988) 69-76.
- [33] J. S. Do, M-L. Chen. Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 785-790.
- [34] Z. Zaroual, M. Ami, N. Saib, E. Chainet. Contribution to study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, *Journal of Hazardous Materials*, B 131 (2006) 73-78.
- [35] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmet, J. Parga, D. L. Cocke. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B114 (2004) 199-210.
- [36] V.G. Roev and N.V. Gudín. New aspects of Zinc-Nickel Alloy co-deposition, *Trans IMF* 74 (1996) 153.

- [37] S. Irdemez, N. Demircioglu, Y.S. Yildiz, Z. Bingül. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 52 (2006a) 218223.
- [38] J. A. G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J. R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D. L. Cocke. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 220-231.
- [39] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B129 (2006) 116–122.
- [40] I. Zongo. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. Université de Nancy (2009).
- [41] Y. Ait Ouaisa, M. Chabani , A. Amrane, A. Bensmaili. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 177–184.
- [42] J. Miquel. L'épuration électrolytique des eaux résiduaires industrielles, (1977) 31-33.
- [43] A. Damien. Electrocoagulation et electrofloculation, *Revue générale de l'électricité*, 3 (1992) 24-27.
- [44] E. V. Cenkin, N. A. Belevstev. Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent. Water Treatment. Journal*, 25 (1985) 243-247.
- [45] J. M. Rovel. Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, 91 (1947) 1243-1248.
- [46] F. Persin et M. Rumeau. Le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *tribune de l'eau*, 42 (539) (1989) 45-56.
- [47] G. Poteaux. Epuration des eaux résiduaires par électrolyse, 70 (1978) 42-44.
- [48] F. Biochon-Lhermitte. Electrocoagulation et électrofloculation, *Electrochimie et environnement, Journées d'études, Ecole supérieure d'Electricité, Gif sur Yvette* (1991) 189-193.

- [49] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, China, 152 (2008) 204–210.
- [50] N. Daneshvar, A. R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 566–572.
- [51] N. Daneshvar, H. Ashassi Sorkhabi , M. B. Kasiri. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. Journal of Hazardous Materials, B112 (2004) 55–62.
- [52] E-S . Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation - A comparative study. Journal of Hazardous Materials, 179 (2010) 113–119.
- [53] O . T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, 62 (2006) 181-187.
- [54] M. Boroski, A. C. Rodrigues, J. C. Garcia, L. C. Sampaio, J. Nozaki¹, N. Hioka. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries, Brazil, 162 (2009) 448–454.

Chapitre II

Plans d'expériences

II.1 Qu'est ce qu'un plan d'expériences

Par définition un plan d'expériences est une stratégie optimale permettant d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles et de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilités, selon un modèle présumé [1, 2].

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de types :

$$y = f(x_i)$$

Avec :

- y : Réponse du système
- x_i : Facteurs ou variables d'entrée du système. Ces facteurs peuvent être continus ou discrets, qualitatifs ou quantitatifs

Les plans d'expériences permettent d'éclairer et de comprendre le fonctionnement des systèmes en les simulant à une « boîte noire » [2, 3].

Le principe de la boîte noire (figure II- 1) consiste à imposer aux facteurs d'entrées des variations particulières, à mesurer les variations induites des réponses et à déduire les relations entre facteurs et réponses sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié [4, 5].



Figure II- 1 : Schéma du principe des plans d'expériences [4, 5].

II.2 Principe

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Cette méthodologie 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 détecter les interactions entre les facteurs et déterminer le réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun par ses propriétés permet de résoudre certains problèmes particuliers [6, 7].

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 d'essais supplémentaires ;
- Validation des résultats ;
- Conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra tirer des conclusions sur les résultats obtenus [6, 7].

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. Les formules permettant le passage des variables réelles aux variables codées sont [3] :

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

Où

$$Z_j^\circ = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{4} \quad (\text{II.2})$$

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 correspondants au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;
- ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation de 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 statistiques, 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- 2) [8].

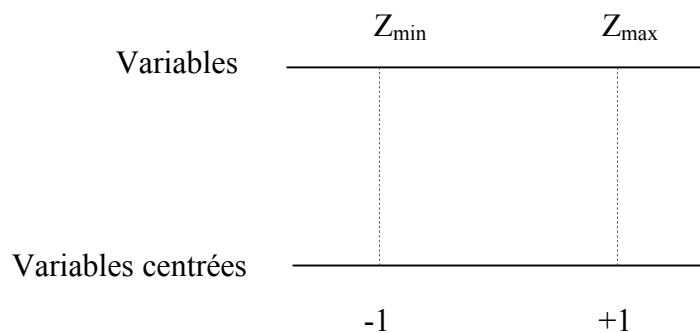


Figure II- 2 : Variables centrées réduites [9].

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 [10, 11].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

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

Avec :

- y : Réponse expérimentale ;
- $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$: Facteurs contrôlés
- ε : 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 sur laquelle est basé ce choix est 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 :

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{u=1, u \neq j}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{II. 3})$$

Où

- x_j sont les coordonnées des facteurs Z_j exprimés en variables centrées réduites, ($j=1, \dots, k$) ;
- b_0 : Terme constant de l'équation de régression ;
- b_j : Effets linéaires ;
- b_{uj} : Effets d'interactions ;
- b_{jj} : Effets quadratiques.

Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [12].

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (\text{II. 4})$$

$\hat{y}$ est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale).

II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveau limité à deux (niveau supérieur +1 et niveau inférieur -1). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [1, 3]. Le nombre N de combinaisons possibles (nombres d'essais) sur les deux niveaux est : $N = 2^k$

Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure II- 3).

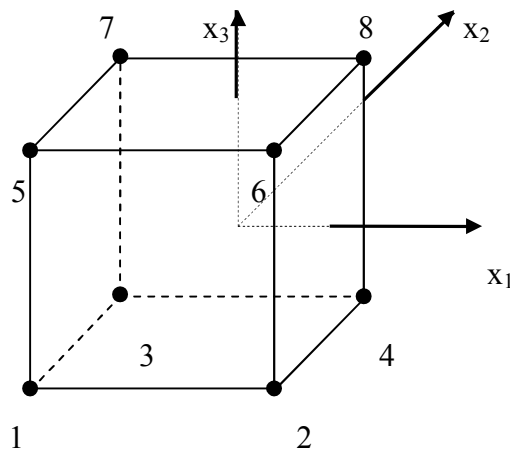


Figure II- 3 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 [1].

II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux les coefficients du modèle du premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur solution se calcule facilement comme suit [13] :

$$B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y$$

II.4.1.2 Analyse statistique

II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients [3, 14 -17]

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

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu})}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II. 5})$$

Puis les variations de sondage:

$$\bar{S}_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

- m : Nombre de répétitions pour chaque essai ;
- N : Nombre d'expériences.

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

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II. 7})$$

➤ **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 :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{II. 8})$$

Avec : f = (n₀ - 1) : Degrés de liberté

$\bar{y}_0$: Moyenne sur les mesures au centre;

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II. 9})$$

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 :

$$H_0 = (b_j=0)$$

Contre l'hypothèse $H_1 = (b_j \neq 0)$.

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (\text{II. 10})$$

Où :

t_j : Suit une loi normale ;

b_j : $J^{\text{ième}}$ coefficient de l'équation de régression ;

S_{bj} : Ecart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{II. 11})$$

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 , donc 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 [1, 3, 12, 15-17].

a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecord consiste à comparer la variance résiduelle à la variance de reproductibilité :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad (\text{II.12})$$

à (N-l) degrés de liberté (l étant le nombre de coefficients significatifs) S_{rep}^2 .

- ❖ Si $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{0,95}(N-l, n_0-1)$, 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 :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II. 14})$$

- ❖ 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 $f_1 = l-1$ et $f_2 = N-l$, 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 [1, 3, 15-18]

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par:

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

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II. 15})$$

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 $f = N-l$ est plus petit.

La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l} \quad (\text{II. 16})$$

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 ainsi il est 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 aux critères sélectionnés. 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 à 2 niveaux [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 [1, 19, 20, 21]. La figure (II- 4) 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 ϖ du centre du domaine ;
- n_0 : Essais au centre du domaine.

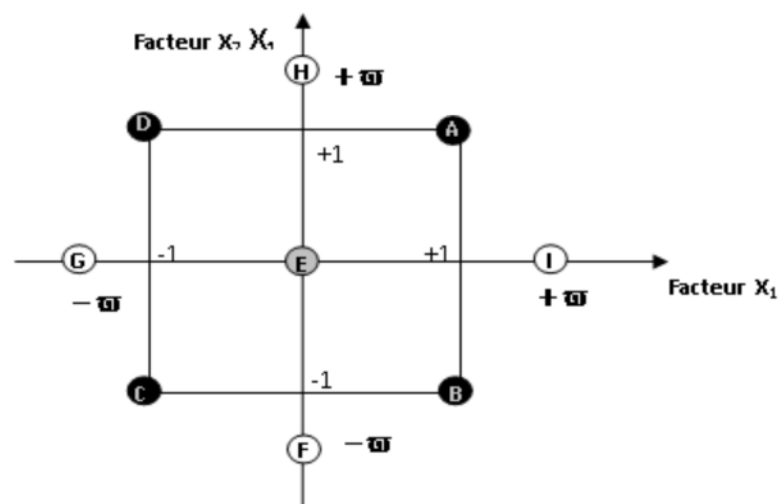


Figure II- 4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs ($k= 2$) [20].

II.4.2.2 Propriétés des plans composites

a) 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 [22, 23]. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$) l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{II. 17})$$

b) 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 [14, 22].

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

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_{ij} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [14, 22].

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \quad (\text{II. 18})$$

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

$$B = [X^T \cdot X]^T \cdot [X]^T \cdot Y \quad (\text{II. 19})$$

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

c) 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 [1, 14, 22].

➤ Critère d'iso-variance par rotation

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance 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 [15] :

$$\varpi = n_f^{1/4} \quad (\text{II. 20})$$

➤ Critère de presque orthogonalité

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[X^T X]^{-1}$ 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 $[X^T X]^{-1}$ est diagonale si ϖ choisi satisfait la condition suivante [15] :

$$\varpi = \left(\frac{n_f(\sqrt{N_T} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{II.21})$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T X]^{-1}$ 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-1) regroupe les valeurs de ϖ et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité [1 ,14].

Tableau II-1 : Valeurs de ϖ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite.

k	Nombre de facteurs	2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
N_f	2^k (ou 2^{k-p}) Essai du plan factoriel	4	8	16	32	16	64	32
N_e	Essai en étoile	4	6	8	10	10	12	12
n_0	Isovariance par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
	Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	Orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
ϖ		1.41	1.68	2.00	2.38	2.00	2.83	2.38

Références bibliographiques

- [1] P. Ozil. Plans d'expériences : Méthode de Taguchi. Ecole National Supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie, INPGrenoble - France (2007).
- [2] J. Goupy. Les plans d'expériences. Revue Modulad (2006).
- [3] V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Edition Mir. Moscou (1974).
- [4] E. P. G. Box, G. W. Hunter, J. S. Hunter. Statistics for Experimenters. 2nd edition. J. WILEY and sons. New- York (2005).
- [5] J. Goupy. Modélisation par les plans d'expériences. Techniques de l'ingénieur R275.
- [6] J. Vial, A. Jardy. Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyse par C.O.L. Analysis, 26 (1998) 15-24.
- [7] J. Goupy. Revue de statistique appliquée, tome 38, 4^{ème} edition Numdam, (1990).
- [8] D. Benoit, Y. Taurbier, S. Germain. Plans d'expériences, construction et analyse technique et documentation , edition Lavoisier. Paris (1994).
- [9] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences. 2^{ème} edition Dunod. Paris (2001).
- [10] J. Faucher. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue. Thèse de doctorat. Toulouse (2006).
- [11] J. Goupy. Unconventional experimental de signs theory and application. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 33 (1996) 3 – 16.
- [12] H. Simard. Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles. Thèse de Magister. Montréal (1996).
- [13] K. Madi, N. Benmehdi. Etude cinétique et optimization par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode Pb/PbO₂. Mémoire de master II (2011).
- [14] G. Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Afnor Technique (1991).
- [15] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO₂ electrode. Environmental Progress & Sustainable Energy, 31 (2012) 515-523.
- [16] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar. Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design. Canadian Journal of Chemical Engineering, 6 (2010) 1099-1106.

- [17] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha. Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments. Chemical engineering journal, 133 (2007) 1 - 6.
- [18] S. Adjabi. Méthodes statistiques de la prévision. Edition Lamos. Béjaia.
- [19] J. Goupy. Factoriel experimental design. Detecting an outlier with the dynamic variable and the daniel's diagram chemometrics and intelligent laboratory systems, 80 (2006) 156-166.
- [20] J. Goupy. What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods? Analytica chimica acta, 544 (2005) 184 - 190.
- [21] W. Djoudi. Modélisation et optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique. Mémoire de Magister. Université de Béjaia (2006).
- [22] J. Goupy. Plans d'expériences pour surfaces de réponse .Edition Dunod. Paris (1999).
- [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 -France (2002).

Chapitre III

Matériels et méthodes

Le but de ce chapitre est la description du protocole mis au point pour l'élimination d'un antibiotique nommé Tylosine et la méthode de préparation des solutions électrolytiques ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

III.1 Dispositif expérimental

L'élimination de la Tylosine, produit pharmaceutique pur de type antibiotique, par le procédé d'électrocoagulation a été réalisée dans une cellule électrochimique à un seul compartiment, de capacité maximal 1L (figure III-1). Dans cette cellule trois électrodes de dimensions (55 x 50 x 1 mm), dont deux sont des plaques en fer qui jouent le rôle d'anodes et une grille en fer qui joue le rôle de cathode. Ces dernières sont reliées à un générateur de courant de type GWINSTEK GP. 3030D.

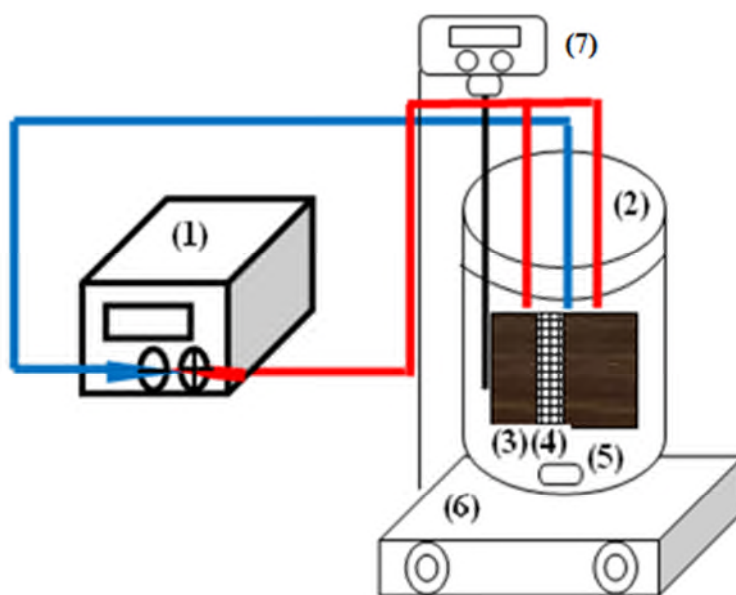


Figure III-1 : Dispositif expérimental.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| (1) : Générateur de courant | (5) : Barreau magnétique |
| (2) : Réacteur (Bécher) | (6) : Plaque chauffante/Agitateur |
| (3) : Anode | (7) : Thermomètre |
| (4) : Cathode (grille). | |

III.2 Produits et réactifs

III.2.1 Produit pharmaceutique

Le produit pharmaceutique utilisé dans cette étude est un antibiotique nommé Tylosine dont les caractéristiques ainsi que sa structure chimique sont données dans le tableau III.1 et la figure III.2 ci-dessous :

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la Tylosine.

Nom commercial	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Pureté (%)	Masse molaire (g.mol^{-1})	Provenance
Tylosine	290	100 %	480,90	Sigma Aldrich

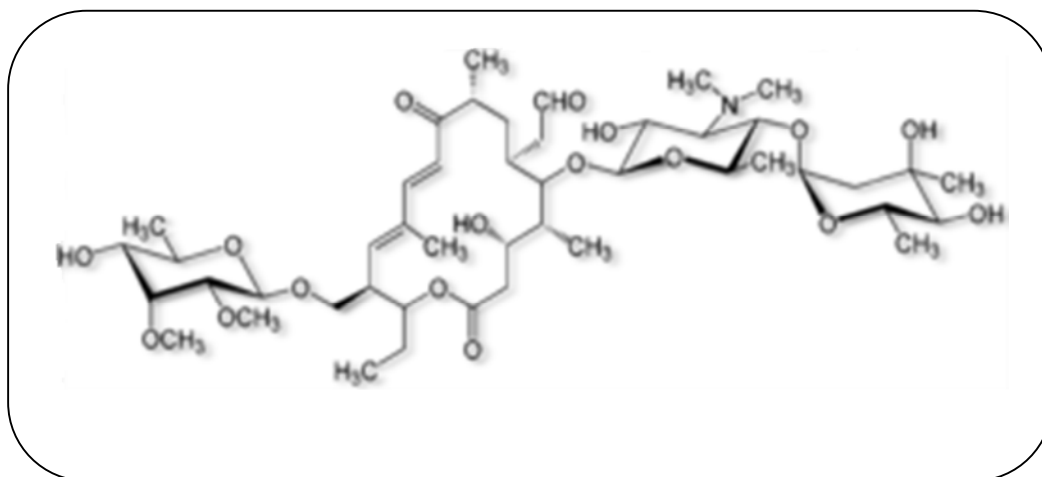


Figure III-2 : Structure chimique de la Tylosine.

III.2.2 Electrodes utilisées

Il est connu que le matériau constituant les électrodes influe sur la performance du procédé d'électrocoagulation. En effet, il est à l'origine de la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont rapporté dans leurs travaux l'incidence du matériau de l'électrode dont les plus communes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité [1].

Les électrodes utilisées dans cette étude sont des plaques en Fer (Fer 94 % et Nickel 6 %) disposées parallèlement dans le réacteur électrochimique avec la cathode (grille en fer)

placées entre les deux anodes. La figure III-3 ci-dessous montre le diffractogramme enregistré lors de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). Ces trois électrodes sont préalablement nettoyées en les immergeant pendant environ 5 min dans une solution d'acide chlorhydrique à 0.2 N, puis décapées avec du papier abrasif afin d'éliminer toutes les impuretés tels que les oxydes de fer et d'homogénéiser leur surface.

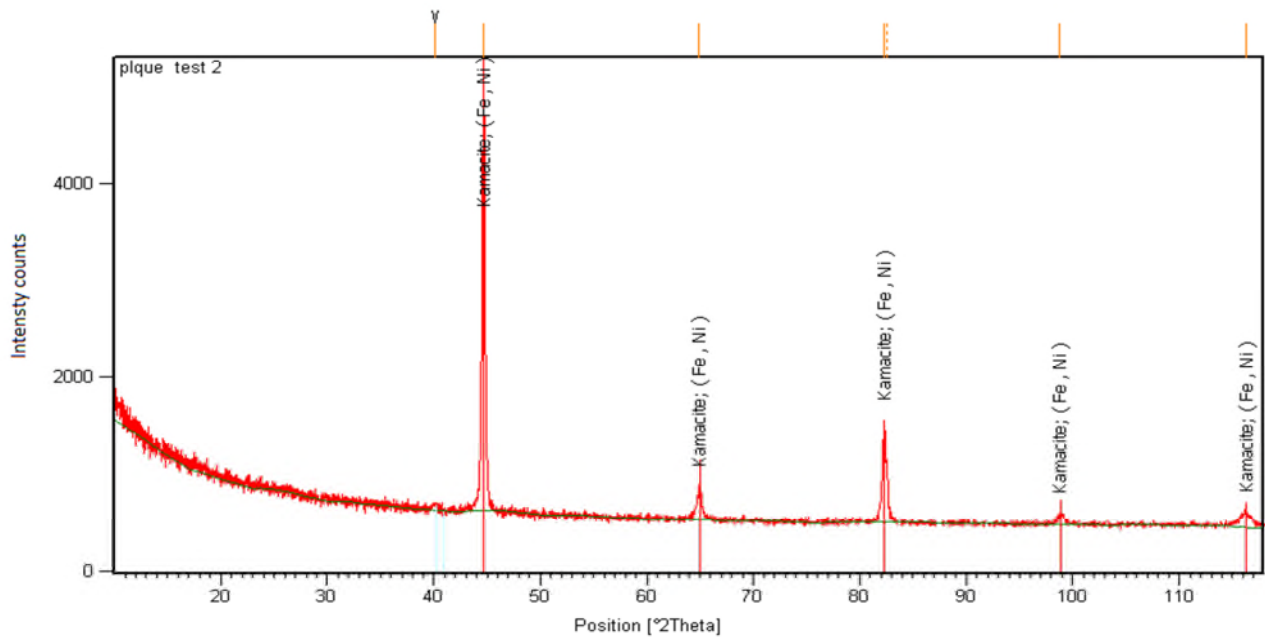


Figure III-3 : Diffractogramme DRX des électrodes.

III.3 Mode opératoire

III.3.1 Préparation des solutions

- Une solution mère (solution Tylosine) obtenue avec 500 mL d'eau distillée et 0.25 g de poudre de Tylosine est utilisée pour préparer par dilution des solutions filles de différentes concentrations ;
- La solution conductrice de NaCl est préparée en ajoutant 1.25 g de sel (NaCl) à environ 1000 ml d'eau distillée;
- Solution de décapage (Acide chlorhydrique HCl) d'une concentration de 0.2 M est préparée dans 1000 ml d'eau distillée environ et un volume d'HCl de 16.68 ml, de masse 7.3 g et de 37 % de pureté.

III.3.2 Mise en œuvre expérimentale

A partir de la solution mère de Tylosine de concentration $C = 500 \text{ mg/L}$ conservée soigneusement au réfrigérateur, on prépare pour chaque essai de 750 ml de solution de concentration désirée en procédant par dilution et en utilisant la solution de NaCl à 1.25 mg/L.

Une fois que la solution est versée dans le réacteur, on plonge le barreau magnétique et on met le réacteur dans un bain et le tout est placé sur la plaque chauffante munie d'un régulateur de température. On met en marche l'agitation et le chauffage afin d'amener la solution à la température désirée. On installe les électrodes sur leur support et on teste la continuité du courant. Une fois la température désirée atteinte on plonge les électrodes séparées entre elles d'une distance de 1 cm dans le réacteur, on déclenche simultanément le générateur de courant et le chronomètre. Des prélèvements d'échantillons de la solution électrolysée sont effectués à des intervalles de temps réguliers.

III.4 Techniques analytiques

III.4.1 Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. La loi de Beer Lambert donne la relation qui existe entre I_0 et I conduisant à l'absorbance A [1] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

Avec :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.2)$$

- Où :
- ϵ : Coefficient d'extinction ($\epsilon = f(\lambda)$)
 - C : Concentration molaire de la solution
 - l : Longueur de l'échantillon en cm.
 - λ : Longueur d'onde.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (NANOCOLOR UV/VIS) avec des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique contenant la solution à analyser.

La longueur d'onde d'absorption optimale $\lambda_{\max}$ de la Tylosine est déterminée en réalisant un balayage entre 200 nm et 360 nm. Elle est obtenue à 290 nm.

Pour le tracé de la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance des solutions de concentration allant de 0 à 30 mg/L à $\lambda_{\max} = 290$ nm. La figure III.4 ci-dessous donne l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration (C) de la solution en Tylosine.

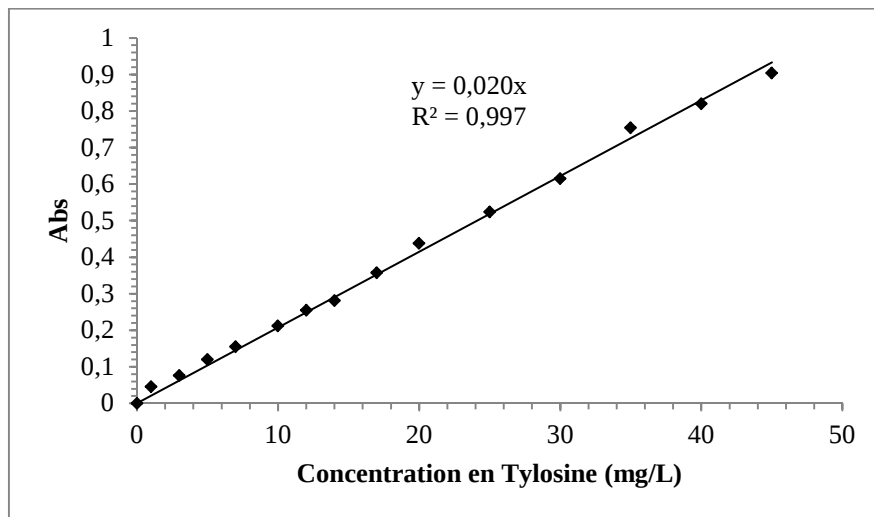


Figure III-4 : Courbe d'étalonnage de la Tylosine à $\lambda_{\max} = 290$ nm.

III.4.2 Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'apprécier la concentration en matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Afin de vérifier si la Tylosine a subi une minéralisation nous avons comparé la (DCO) de la de la solution traitée à celle de la solution initiale.

A cet effet nous avons utilisé un DCO-mètre de type "NANOCOLOR" qui permet de réaliser les mesures avec de petites quantités de solution. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique [2].

III.4.3 Demande biologique en oxygène DBO₅

La DBO₅ est le paramètre le plus utilisé pour estimer le taux de dégradation d'une substance organique dissoute dans l'eau en présence de micro-organismes. La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans l'eau polluée. Elle repose sur le principe de la méthode respirométrique, en utilisant le système OxiTop (OXITOP IS6 ; WTW (Alès - France). Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation et de température (20 °C) constantes. Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par des pastilles de soude (NaOH) contenues dans le réservoir de la bouteille ; il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Cette chute de pression est mesurée par un capteur surmontant la bouteille. Lorsqu'une solution est faiblement ou pas biodégradable, sa demande biologique en oxygène ne varie pas ou atteint une valeur qui est relativement faible [3].

Les micro-organismes utilisés sont des boues provenant de la station d'épuration Sidi Ali Labher.

Après plusieurs lavages des boues, la quantité de matière sèche est déterminée afin de connaître la concentration des boues prélevées à partir du bioréacteur de laboratoire. L'inoculum microbien utilisé est de 0.05 g.L⁻¹.

Le volume total dans le flacon à DBO₅ varie en fonction de la charge polluante. Cette dernière est estimée par la valeur de la DBO₅ déduite de la DCO déterminée à partir de l'expression :

$$\frac{DCO}{1.46} = DBO_5$$

III.4.4 Analyse par Diffractomètre de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universelle utilisée pour identifier les espèces minérales présentes dans un échantillon. Elle permet également de déterminer la structure cristallographique d'un composé cristallisé.

La caractérisation de la boue formée (flocs) au cours de l'électrocoagulation ainsi que les électrodes (paragraphe III.2.2) ont été analysées à la DRX. Le diffractomètre de type Expert prof Panalytical, système θ/θ Vertical, Pds/PASS, spener-detector ex celerato a été utilisé.

Références bibliographiques

- [1] O. Legrini, E. Oliver's et Braum. Photochemical process for water treatment. (1993) 671-698.
- [2] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Thèse de doctorat, Aghadir (2008).
- [3] 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 d'Etat. Université A. MIRA-Béjaia (2013).

Chapitre IV

Résultats et discussions

A/ Essais préliminaires

Dans cette partie, intitulée étude préliminaire. Nous avons effectué quelques tests comparatifs concernant la nature des électrodes et le type de montage.

La nature des électrodes et le type de montage de ces dernières jouent un rôle très important dans le procédé d'électro-coagulation. Durant cette étude nous avons maintenu constant la vitesse d'agitation ω à 120 tr/mn et la distance entre les électrodes à 1 cm.

IV.1 Influence des paramètres opératoires

IV.1.1 Comparaison entre les électrodes en fer et en zinc

Dans cette manipulation, nous avons mis deux anodes en zinc et une grille en fer en guise de cathode. Les paramètres opératoires choisis pour cette comparaison sont :

La concentration initiale (C_0) en Tylosine de la solution traitée à 25 °C est de 10 mg/L et la densité de courant (i) est fixée 9 mA/cm². Les courbes représentant le rendement en fonction du temps d'électrolyse sont données dans la figure IV-1 ci-dessous :

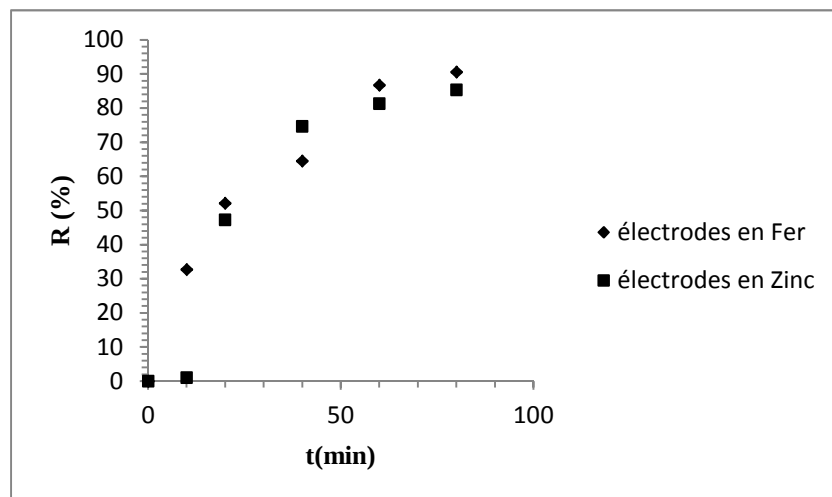


Figure IV-1 : Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction du type d'électrodes

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les allures des deux courbes sont très proches. Les rendements obtenus après 80 min d'électrolyse sont de 90.52 % et 85.28 % pour le fer et le zinc respectivement. Nous en déduisons alors que le fer est plus adapté dans

ce cas. De plus le fer est moins couteux que le zinc et il est présent en grande quantité comparé au zinc.

IV.1.2 Influence du nombre d'électrodes et de la surface de contact électrodes-solution

Pour cette étude nous avons utilisé un colorant textile « le rouge asucryle » dont l'absorbance maximale est obtenue à $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$.

Nous avons procédé à 03 types de montages comportant :

- Une seule anode en fer et une cathode (grille métallique en fer).
- Deux anodes en fer dont les surfaces extérieures ont été isolées (deux surfaces) et une cathode (grille en fer).
- Deux anodes en fer avec les 4 surfaces en contact avec la solution et une cathode (grille en fer).

Les conditions opératoires sont les suivantes : La concentration initiale en colorant de 30 mg/L, une température T de 35 °C et la densité de courant i qui est 9 mA/cm².

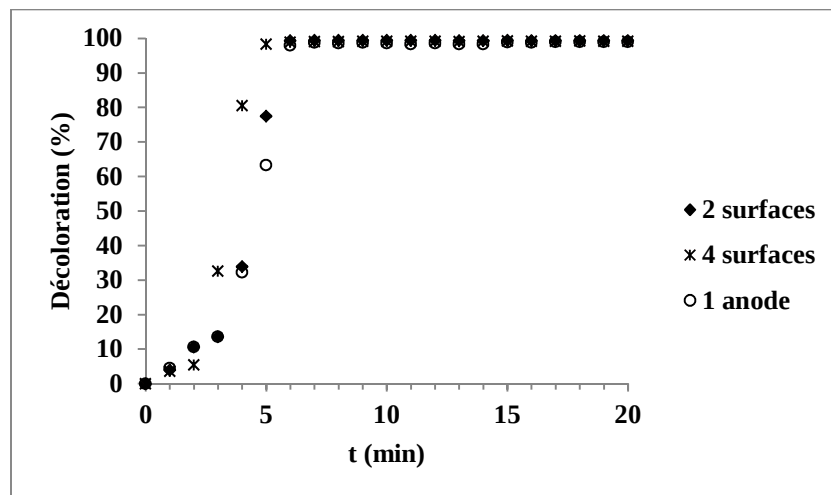


Figure IV-2 : Comparaison des différents types de montages.

La figure IV-2 montre que la surface des anodes a une influence sur le rendement d'élimination du colorant. En effet, même si les rendements obtenus avec les différents

montages sont les mêmes, la durée nécessaire pour éliminer 98.32 % du colorant est plus courte (5 min) avec les deux anodes dont les 4 surfaces sont en contact avec la solution traitée. Pour la même durée d'électrolyse (5 min), des rendements de 77.52 % et de 63.33 % ont été enregistrés avec deux anodes dont les deux faces externes sont isolées de la solution et pour le montage comportant une seule anode respectivement.

Donc on en déduit qu'en terme de performance, le montage à deux électrodes avec les 4 faces en contact avec la solution traitée est le plus performant et que le montage le moins performant est celui qui comporte une seule anode.

B/ Cinétique d'électro-coagulation

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de quatre paramètres opératoires sur la cinétique d'élimination du polluant (antibiotique) de la solution par le procédé choisi. Les quatre paramètres sont :

- La densité de courant i (mA/cm²).
- La concentration initiale en Tylosine C_0 (mg/L)
- La température T (°C)
- Le temps d'électrolyse t (min).

La vitesse d'agitation ω est quant à elle maintenue constante à 120 tr/min et la distance d entre les électrodes est fixée à 1 cm.

IV.1 Influence de la température sur l'élimination de la Tylosine

a/ Influence de la température d'électrolyse

La température joue un rôle très déterminant dans les réactions chimiques en général. Les travaux réalisés par *Song et al.* [1] sur l'influence de la température sur le procédé d'électrocoagulation attestent que l'augmentation de la température améliore la destruction de la couche d'oxyde de fer sur la surface des électrodes. Cependant une température très élevée peut conduire à une augmentation de la solubilité des précipités [3].

Pour trouver la température optimale dans notre cas précis, nous avons fait plusieurs essais à différentes températures (20°C, 35°C, 50°C et 65°C) pour deux concentrations en Tylosine (30 et 160 mg/L). La vitesse d'agitation ω et la densité de courant ont été maintenues constantes à 9 mA/cm² et 120 tr/min respectivement.

Les résultats obtenus figure IV-3 vont dans le même sens que ceux de *Song et al.* [1] c'est-à-dire que l'augmentation de la température de 20 à 35 °C augmente le rendement d'élimination de l'antibiotique par EC et cette augmentation est plus remarquable à forte

concentration en Tylosine. Pour les températures 35, 50 et 65 °C, l'augmentation est pratiquement négligeable quelle que soit la concentration initiale en Tylosine. En effet, pour une concentration initiale $C_0 = 160$ mg/L, les rendements obtenus sont 52.32, 85.19, 83.38 et 92.63 % pour 20, 35, 50 et 65°C respectivement. Les mêmes résultats ont été rapportés par *Daneshvar et al.* [2] qui attribuent ce phénomène à une augmentation du mouvement des ions engendrés par l'électrolyse à température élevée ce qui a pour effet d'empêcher la formation d'agrégats métalliques [2]. La faible différence entre les rendements obtenus entre 35 et 65 °C, ne justifie en aucun cas de travailler avec une température supérieure à 35 °C. Pour la suite de notre étude la température de 35 °C sera considérée comme étant la température optimale.

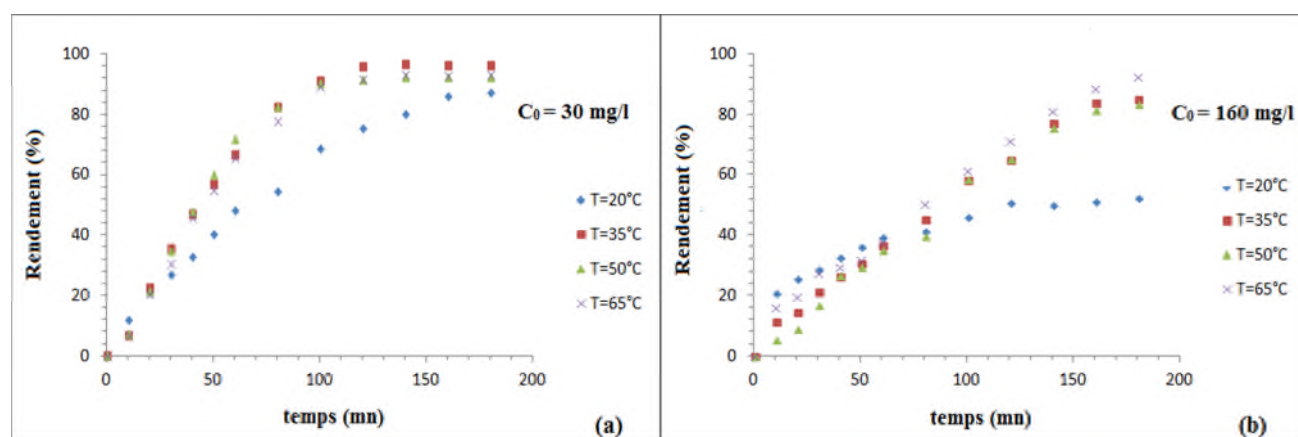


Figure IV-3 : Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction de la température ($\omega = 120$ tr/min, $i = 9$ mA/cm²) ; **(a)** : 30mg/L ; **(b)** : 160 mg/L.

b/ Influence de la température sur la molécule de Tylosine

Pour lever le doute sur une éventuelle dégradation de la Tylosine sous l'effet de l'augmentation de la température seule (sans électrolyse), nous avons procédé au suivi de la variation de la concentration de la Tylosine en fonction de la température d'une solution à 152.85 mg/L de concentration initiale en Tylosine. Les résultats obtenus (figure IV-4), indiquent que la température n'a aucune influence sur la dégradation de la molécule de Tylosine dans le domaine de température choisi. La variation de la concentration en Tylosine ne dépasse pas 1.56 %.

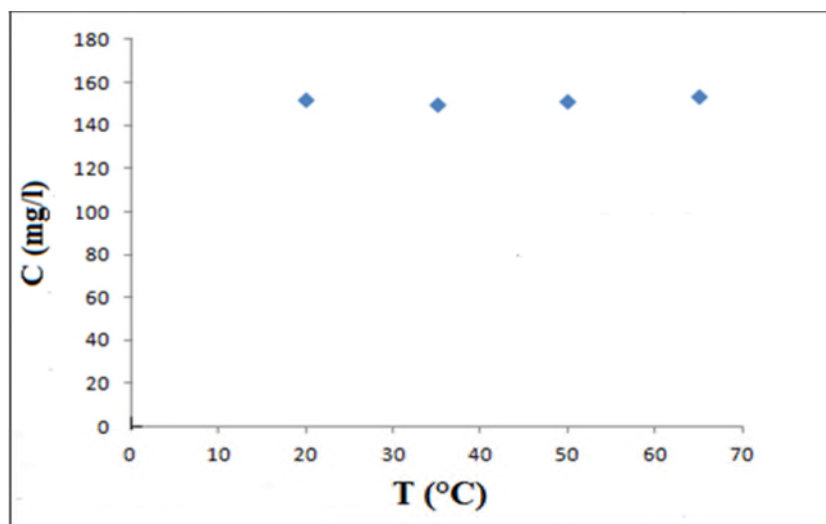


Figure IV-4 : Influence de la température initiale sur la Tylosine ($\omega = 120$ tr/min, $i = 9$ mA/cm², $C_0 = 152.85$ mg/L).

IV.2 Influence de la densité de courant

Dans tous les procédés électrochimiques, la densité de courant est l'un des paramètres le plus important dans le contrôle de la vitesse de réaction au sein d'un réacteur électrochimique. Dans le cas particulier de l'électrocoagulation ce paramètre affecte la croissance des floccs [3].

Pour trouver la densité de courant optimale, nous avons effectué plusieurs essais à différentes densités de courant 5 mA/cm², 9 mA/cm² et 15 mA/cm² pour deux concentrations initiales en Tylosine à savoir $C_0 = 30$ mg/L et $C_0 = 160$ mg/L. La température d'électrolyse ayant été maintenue à sa valeur optimale (35°C).

Les résultats obtenus et illustrés dans la figure IV-5 montrent que l'augmentation de la densité de courant augmente le rendement d'élimination de la Tylosine de manière importante. Cette augmentation du rendement s'explique par l'augmentation de la dissolution des anodes ce qui entraîne à son tour une augmentation de la production des oxydes métalliques qui sont responsables de la floculation [1, 4].

Pour la concentration $C_0 = 30$ mg/L, le palier est atteint au bout de 100 min d'électrolyse pour une densité de courant $i = 15$ mA/cm² avec un rendement de 95.03 %. Tandis que pour $i = 9$ mA/cm² le palier est atteint au bout de 120 min avec un rendement de

96 %. Quant à la densité de courant de 5 mA/cm^2 , le palier n'est jamais atteint pendant toute la durée de l'expérience et rendement final au bout de 120 min est de 90.09 %.

Pour la concentration $C_0 = 160 \text{ mg/L}$, on observe que les courbes de $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ et de $i = 9 \text{ mA/cm}^2$ sont presque identiques et atteignent un rendement d'environ 85 %. La valeur la plus faible du rendement a été enregistrée pour $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ et qui correspond à 64 % pour 180 min d'électrolyse.

Les résultats trouvés suggèrent que les densités de courant élevées, conduisent à des rendements de floculation élevés [2]. Ces résultats sont confirmés par *Song et al.* [1], *Daneshvar et al.* [2] et *Ait Ouaisa et al.* [5].

Les courbes $\ln(C_0/C) = f(t)$ représentés dans la figure IV-6 confirment que la cinétique d'EC augmente avec l'augmentation de la densité de courant.

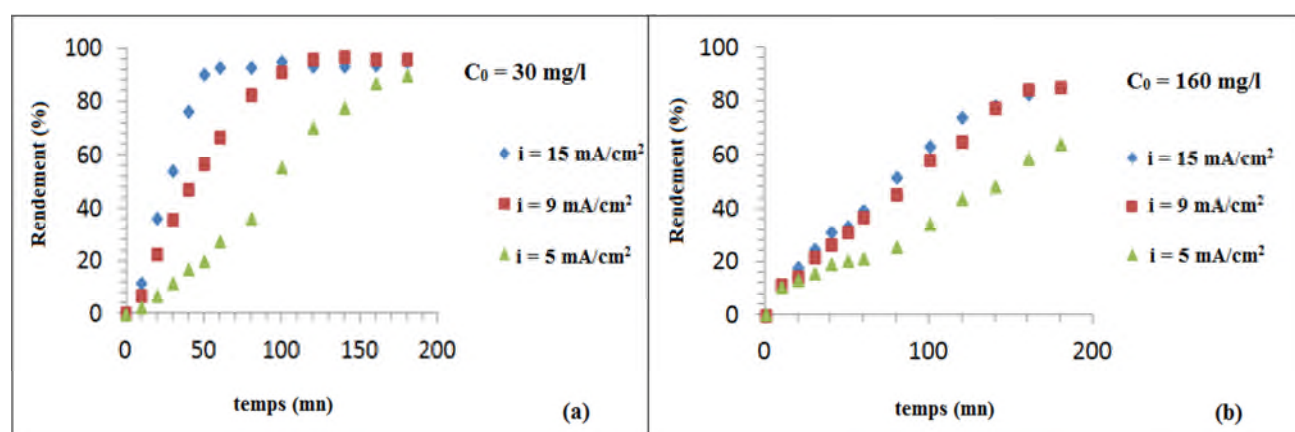


Figure IV-5 : Rendement d'élimination de la Tylosine en fonction de la densité de courant ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) ; **(a)** : 30 mg/L ; **(b)** : 160 mg/L .

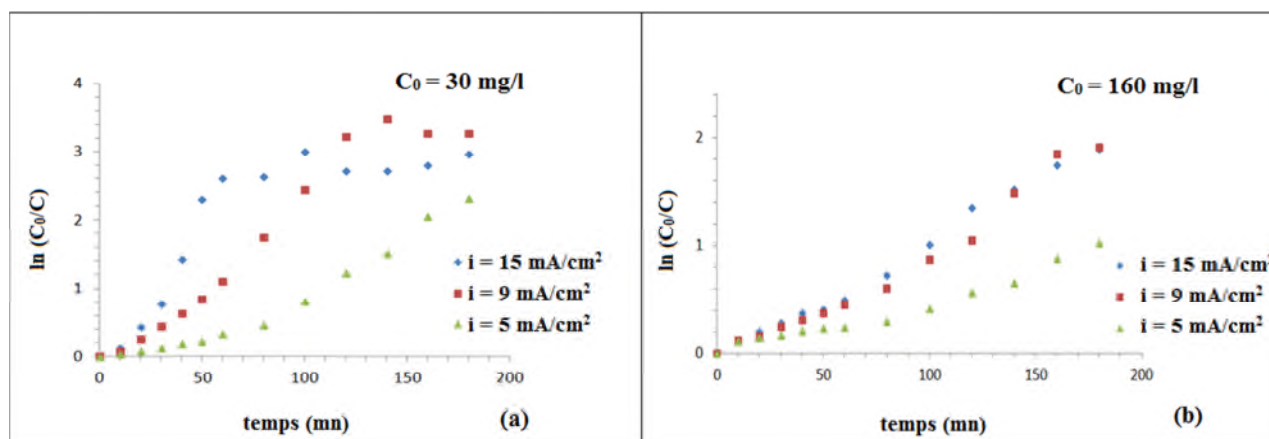


Figure IV-6 : Cinétique d'élimination de la Tylosine en fonction de la densité de courant ($\omega = 120$ tr/min, $T = 35$ °C) ; **(a)** : 30 mg/L ; **(b)** : 160 mg/L.

IV.3 Influence de la concentration initiale

Pour trouver la concentration initiale C_0 optimale, nous avons effectué plusieurs essais à différentes concentrations. Ces essais sont conduits dans les conditions optimales de température et de densité de courant (35 °C et 15 mA/cm²).

Les résultats trouvés montrent que l'augmentation de la concentration initiale conduit à la diminution du rendement de l'EC.

Pour une concentration $C_0 = 10$ mg/L, nous avons enregistré un rendement d'environ 91 % et le palier est atteint au bout de 50 min. En ce qui concerne la concentration de 160 mg/L en Tylosine, un rendement de 33 % est atteint pour $t = 50$ min et de 84.91 % pour $t = 180$ min (figures IV-7 et IV-8).

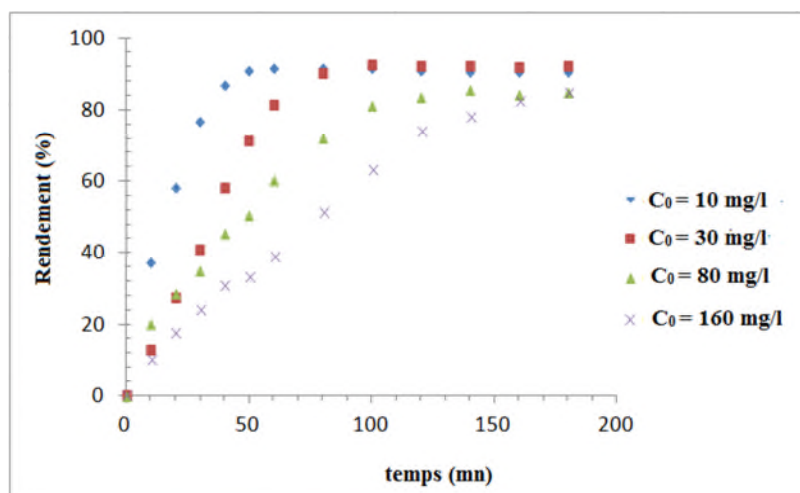


Figure IV-7 : Effet de la concentration initiale Tylosine en sur son élimination ($\omega = 120$ tr/min, $T = 35$ °C, $i = 15$ mA/cm²).

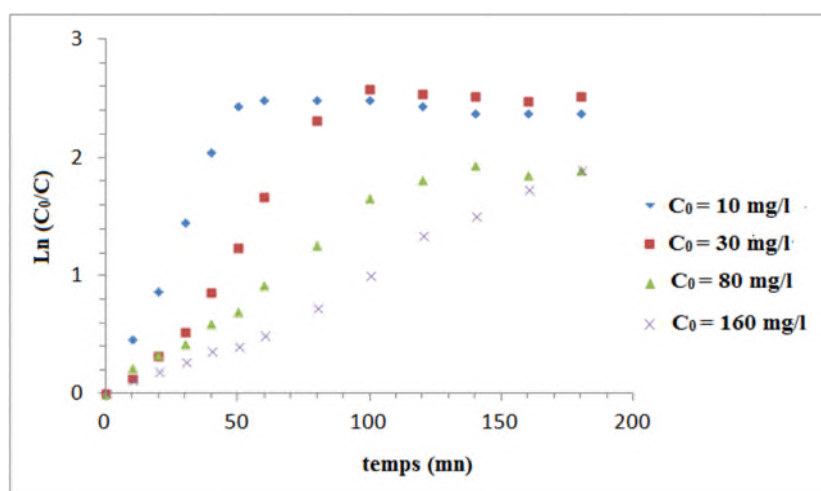


Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'élimination de la Tylosine en fonction du temps ($\omega = 120$ tr/min, $T = 35$ °C, $i = 15$ mA/cm²).

IV.4 Effet du temps d'électrolyse

L'étude du paramètre temps d'électrolyse est très importante. Afin de déterminer le temps d'électrolyse optimale, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination de la Tylosine en fonction du temps.

L'étude a été réalisée dans les conditions optimales trouvées précédemment c'est-à-dire :

La concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, la densité de courant $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, et la température $T = 35^\circ\text{C}$.

Des résultats trouvés et illustrés dans les figures IV-9 et IV-10, nous observons une évolution linéaire du rendement d'élimination de la Tylosine en fonction du temps jusqu'à atteindre le palier au bout de 50 min d'électrolyse.

Les ions libérés neutralisent les charges des particules et initient ainsi la coagulation.

Sachant que l'efficacité d'élimination de l'antibiotique dépend directement de la concentration en ions libérés par les électrodes, plus le temps d'électrolyse augmente, plus la quantité en ions libérés augmente et par conséquent le rendement de l'électrocoagulation augmente. Les mêmes résultats ont été rapportés par *Daneshvar et al.* [2], *Phalakornkule et al.* [6], *Sengil et al.* [6] et d'autres auteurs [2, 6, 7].

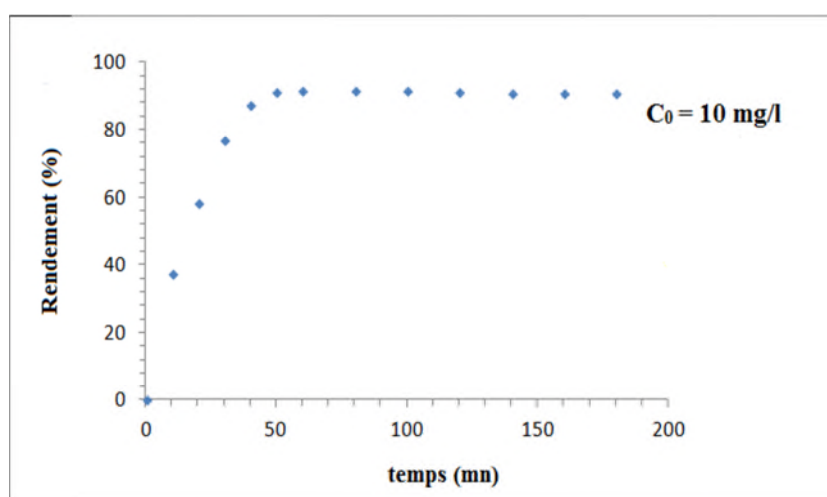


Figure IV-9 : Effet du temps d'électrolyse sur l'élimination de la Tylosine ($\omega = 120 \text{ tr/min}$, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$).

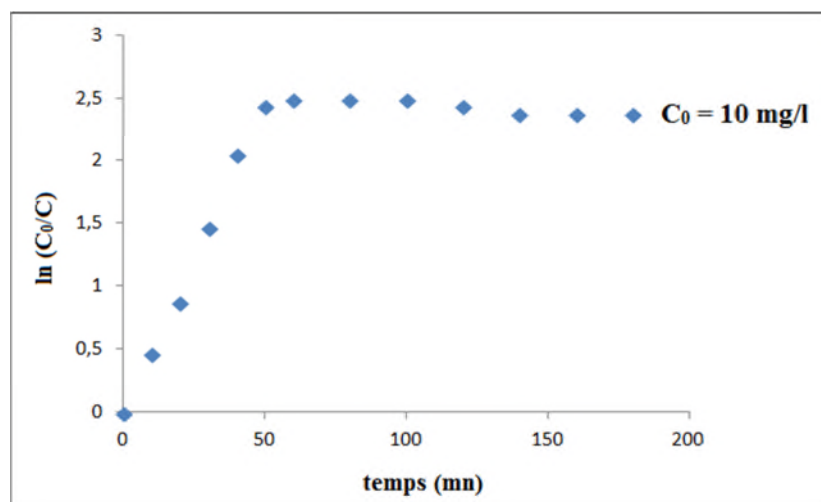


Figure IV-10: Effet du temps d'électrolyse sur la cinétique d'élimination de la Tylosine ($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 10$ mg/L, $T = 35$ °C, $i = 15$ mA/cm²).

IV.5 Rendement Faradique et consommation des anodes

Dans tous les procédés électrochimiques la densité de courant et le rendement faradique sont deux paramètres liés et très importants.

La loi de Faraday exprimée ci-dessous nous permet de calculer la masse théorique de l'anode dissoute dans la solution.

$$m_{th} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{v_e \cdot F}$$

avec :

I: Intensité du courant imposé (A);

Δt : Durée d'électrolyse (s);

M: Masse molaire de l'espèce considérée (g.mol⁻¹);

v_e : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée;

F: Constante de Faraday (96485 C. mol⁻¹).

Le rendement faradique se calcule à partir du rapport de la masse réelle consommée et de la masse théorique évoquée précédemment.

$$\Phi = \frac{m}{m_{th}} \cdot 100$$

La masse consommée est en rapport direct avec la densité de courant appliquée. C'est pour cela qu'on a suivi la variation de la masse consommée en fonction de la densité de courant.

Nous remarquons que l'évolution de la masse consommée des électrodes suit une évolution linéaire en fonction de la densité de courant (figure IV-11). Les mêmes observations ont été faites par **Merzouk et al.** [3] en utilisant des électrodes en aluminium.

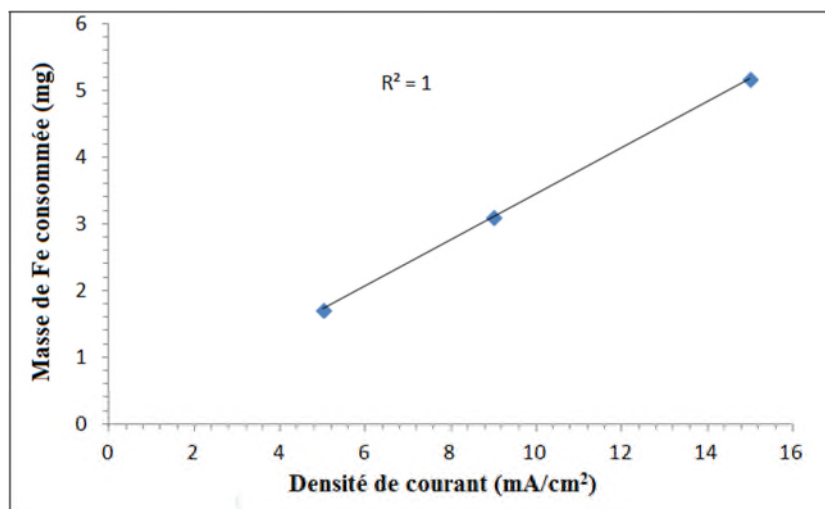


Figure IV-11 : Influence de la densité de courant sur la consommation des électrodes
($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 35^\circ\text{C}$)

Le calcul du rendement Faradique en fonction de la densité de courant est présenté dans la figure IV-12. Les résultats montrent une très légère baisse du rendement Faradique avec l'augmentation de la densité de courant.

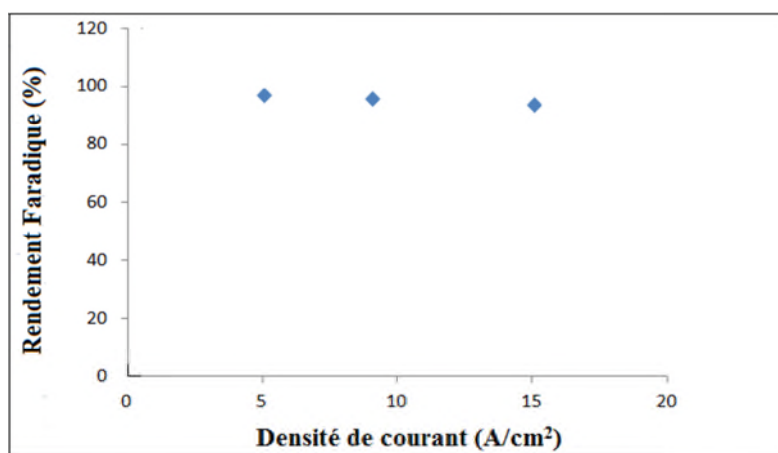


Figure IV-12 : Influence de la densité de courant sur le rendement Faradique
($\omega = 120$ tr/min, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 35^\circ\text{C}$).

Références bibliographiques

- [1] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen. Effect operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 204–210.
- [2] B. Merzouka, B. Gourichb, A. Sekkic, K. Madanid, C. Vial, M. Barkaouib. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 207–214.
- [3] N. Daneshvar, H. Ashassi Sorkhabi, M.B. Kasiri. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, B112 (2004) 55–62.
- [4] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B129 (2006) 116–122.
- [5] Y. Ait Ouaisa, M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmail Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 177–184.
- [6] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat , T. Nuyut. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal of Environmental Management*, 91 (2010) 918–926.
- [7] C. Escobara, C. Soto-Salazarb, M. I. Torala. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of Environmental Management*, 81 (2006) 384–391.

Chapitre V

Modélisation et optimisation

Modélisation et optimisation

Après avoir étudié l'influence des paramètres opératoires à savoir : la température de la solution électrolytique, la densité de courant ainsi que la concentration initiale en Tylosine ($[Tylo]_0$), sur la cinétique de l'élimination de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation, Nous avons procédé l'optimisation de ces paramètres par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel à deux niveaux.

V.1 Modélisation

V.1.1 Plan d'expérimentation

La synthèse bibliographique, les expériences préliminaires et l'étude cinétique des travaux menés sur l'élimination de la Tylosine par électrocoagulation nous ont permis de bien cerner les intervalles de variation des quatre paramètres (température, concentration initiale en Tylosine, densité de courant et temps d'électrolyse) à optimiser. Les paramètres: volume de la solution (750 ml), distance entre les électrodes (1cm) et vitesse d'agitation (120 tr/min) sont maintenus constants.

Les niveaux de variation des paramètres à optimiser sont donnés dans le tableau (V-1) ci-dessous.

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

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas -1	Point central 0	Niveau haut +1
$Z_1 : T (^{\circ}C)$	x_1	30	40	50
$Z_2 : [Tylo]_0$ (mg /L)	x_2	47.5	85	122.5
$Z_3 : i$ (mA/cm ²)	x_3	7.5	10	12.5
$Z_4 : t$ (min)	x_4	45	70	95

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 , x_3 et x_4 correspondent respectivement aux variables réelles T , $[Tylo]_0$, i et t déterminées par l'application des formules de passage (II.1).

V.1.2 Elaboration du modèle de premier degré

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4$$

Avec :

- $\hat{y}$: Réponse calculée à partir du modèle ;
- $x_1, \dots, x_4$: Variables centrées réduites ;
- b_0 : Valeur moyenne de la réponse ;
- $b_0, \dots, b_4$: Effets linéaires ;
- $b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}$ et b_{34} : Effets d'interaction double ;
- $b_{123}, b_{124}, b_{134}$ et b_{234} : Effets d'interaction triple ;
- b_{1324} : Effets d'interaction quadruple.

Afin d'élaborer un modèle du premier degré, on réalise les seize essais du plan factoriel ($2^{k=4}$) ainsi que cinq essais au centre du domaine d'étude.

Les deux matrices des expériences du plan du premier degré (tableaux V-2 et V-3) sont présentées ci-dessous.

Tableau V-2 : Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=4}$)

N°	Variables réelles				Variables codées					y(%)	$\hat{y}$ (%)	e_i (%)
	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4			
1	30	47.5	7.5	45	1	-1	-1	-1	-1	41.59	39.67	1.92
2	30	47.5	7.5	95	1	-1	-1	-1	+1	73.95	74.89	-0.94
3	30	47.5	12.5	45	1	-1	-1	+1	-1	49.37	51.29	-1.92
4	30	47.5	12.5	95	1	-1	-1	+1	+1	77.42	76.48	0.94
5	30	122.5	7.5	45	1	-1	+1	-1	-1	24.59	25.53	-0.94
6	30	122.5	7.5	95	1	-1	+1	-1	+1	53.22	51.30	1.92
7	30	122.5	12.5	45	1	-1	+1	+1	-1	31.05	30.11	0.94
8	30	122.5	12.5	95	1	-1	+1	+1	+1	58.46	60.38	-1.92
9	50	47.5	7.5	45	1	+1	-1	-1	-1	45.33	44.39	0.94
10	50	47.5	7.5	95	1	+1	-1	-1	+1	76.35	78.27	-1.92
11	50	47.5	12.5	45	1	+1	-1	+1	-1	67.88	68.82	-0.94
12	50	47.5	12.5	95	1	+1	-1	+1	+1	92.82	90.90	1.92
13	50	122.5	7.5	45	1	+1	+1	-1	-1	28.00	29.92	-1.92
14	50	122.5	7.5	95	1	+1	+1	-1	+1	54.40	53.46	0.94
15	50	122.5	12.5	45	1	+1	+1	+1	-1	39.92	38.00	1.92
16	50	122.5	12.5	95	1	+1	+1	+1	+1	34.27	35.21	-0.94

Les résidus : e_i (%) = $\hat{y}$ (%) - y(%)

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

n ₀	Variables réelles				Variables codées					y(%)	ŷ (%)
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄		
1	40	85	10	70	1	0	0	0	0	65.38	53.04
2	40	85	10	70	1	0	0	0	0	61.90	53.04
3	40	85	10	70	1	0	0	0	0	65.62	53.04
4	40	85	10	70	1	0	0	0	0	61.38	53.04
5	40	85	10	70	1	0	0	0	0	61.97	53.04

Le rendement moyen des essais au centre est : $\bar{y}_0 = 63,25\%$

V.1.3 Calcul des coefficients du modèle

Les valeurs des coefficients b_j de l'équation de régression sont obtenues par le produit matriciel suivant :

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

Ces coefficients sont regroupés dans le tableau (V- 4).

Tableau V-4 : Coefficients du modèle

Terme constant		Effets linéaires			
b ₀		b ₁	b ₂	b ₃	b ₄
53.04		1.83	-12.55	3.36	12.07
Effets d'interaction double					
b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	b ₃₄
-3.17	0.49	-2.48	-2.92	-2.47	-2.73
Effets d'interaction triple					
b ₁₂₃	b ₁₂₄	b ₁₃₄	b ₁₃₄	b ₁₃₄	
-2.98	-1.93	-2.04	-1.43		
Effets d'interaction quadruple					
b ₁₂₃₄					
-1.82					

V.1.4 Analyse statistique de l'équation de régression

♦ Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student (Annexe B) en calculant les valeurs de t_j , qui sont rassemblées dans le tableau (V-5).

Tableau V-5: Valeurs de t_j

Terme constant		Effets linéaires			
t ₀	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	
102.57	3.54	24.27	6.5	23.35	
Effets d'interaction double					
t ₁₂	t ₁₃	t ₁₄	t ₂₃	t ₂₄	t ₃₄
6.14	0.95	4.8	5.65	4.78	5.28
Effets d'interaction triple					
t ₁₂₃		t ₁₂₄	t ₁₃₄	t ₂₃₄	
5.76		3.73	3.94	2.77	
Effets d'interaction quadruple					
t ₁₂₃₄					
3.51					

Selon la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe B), on lit la valeur de $t_{\alpha}(f)$ pour un niveau de signification $\alpha = 0.05$ et pour un nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 4$, soit $t_{0.05} = 2.78$. Comme les valeurs de t_{13} et de t_{234} sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs et seront donc éliminées de l'équation de régression.

♦ Test de validation de l'équation de régression

a) Recherche de biais

La recherche de biais se fait à l'aide du test de Fisher Snedecor (Annexe C), en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{rep}^2}$$

Où ;

$$S_{res}^2 = 18.29, \text{ pour } N = 16 \text{ et } l = 14$$

$$S_{rep}^2 = 4.28$$

Ce qui conduit à une valeur de F de 4.27.

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0.95}(N-l, n_0-1) = F_{0.95}(2, 4)$ est de 6.94, comme cette valeur est supérieure à celle de F calculée, alors le modèle n'est pas biaisé.

b) Test de signification de la régression

Pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et les nombres de degré de liberté; $(l-1) = 13$ et $(N-l) = 2$, les valeurs du test de Fisher calculées et tabulées sont respectivement 25.48 et 19.4. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est valide à 95%. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc :

$$\hat{y} = 53.04 + 1.83 x_1 - 12.55 x_2 + 3.36 x_3 + 12.07 x_4 - 3.17 x_1 x_2 - 2.48 x_1 x_4 - 2.92 x_2 x_3 - 2.47 x_2 x_4 - 2.73 x_3 x_4 - 2.98 x_1 x_2 x_3 - 1.93 x_1 x_2 x_4 - 2.04 x_1 x_3 x_4.$$

♦ Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle se fait par une analyse des résidus, en calculant leurs moyenne par : $M_{moyenne} = \frac{\sum_{i=1}^{N=16} e_i}{N} = 0$

La valeur moyenne des résidus étant égale à zéro, et d'après le diagramme des résidus (figure V-1) qui ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs $\hat{y}$ et les résidus puisque l'erreur expérimental est aléatoire (les points sont disposés aléatoirement), nous pouvons conclure que le modèle mathématique de premier degré obtenu simule de manière parfaite le phénomène étudié.

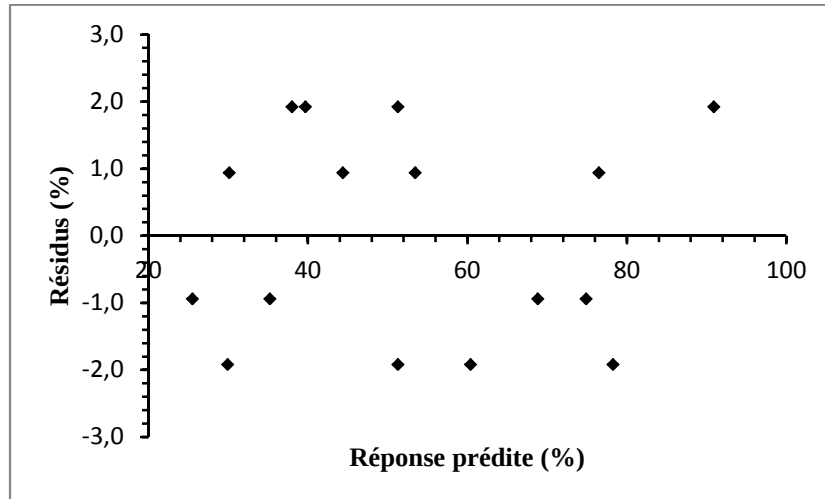


Figure V-1 : Diagramme des résidus

V.2 Optimisation

L'utilisation du modèle mathématique du premier degré précédemment établi pour l'étude de l'élimination de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation permet d'accéder à la combinaison des quatre paramètres opératoires conduisant au rendement d'élimination optimale. Cet optimum est obtenu par le tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponses à l'aide du logiciel de STATISTICA.

V.2.1 Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Vue l'importance des courbes iso-réponses, leurs tracés doivent accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les résultats recherchés. Pour ce faire :

- Nous avons tracé dans le plan densité de courant (x_3) et temps d'électrolyse (x_4) en fixant la Température à 30°C pour différentes concentrations initiales en Tylosine (x_2) [47.5 ; 85 ; 122.5] mg/L (figure V-2 et V-3). Les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses donnent un rendement maximal de 73.134 % pour la plus faible concentration en Tylosine ($[Tylo]_0 = 47.5$ mg/L).
- Nous avons aussi tracé dans le plan concentration initiale en Tylosine (x_2) et temps d'électrolyse (x_4), en fixant la Température à 30°C pour différentes densités de courant (x_3) ([7.5 ; 10 ; 12.5] mA/ cm²) (figure V-4 et V-5).

Le meilleur rendement atteint est approximativement de 72%, pour une densité de courant de 12.5 mA/ cm².

- Nous avons également tracé dans le plan concentration initiale en Tylosine (x₂) et densité de courant (x₃), à la température de 30°C pour différentes durées d'électrolyse (x₄) [45 ; 70 ; 95] min (figure V-6 et V-7). Les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses conduisent à un rendement maximal de 74.19 % pour un temps d'électrolyse de 95 min.

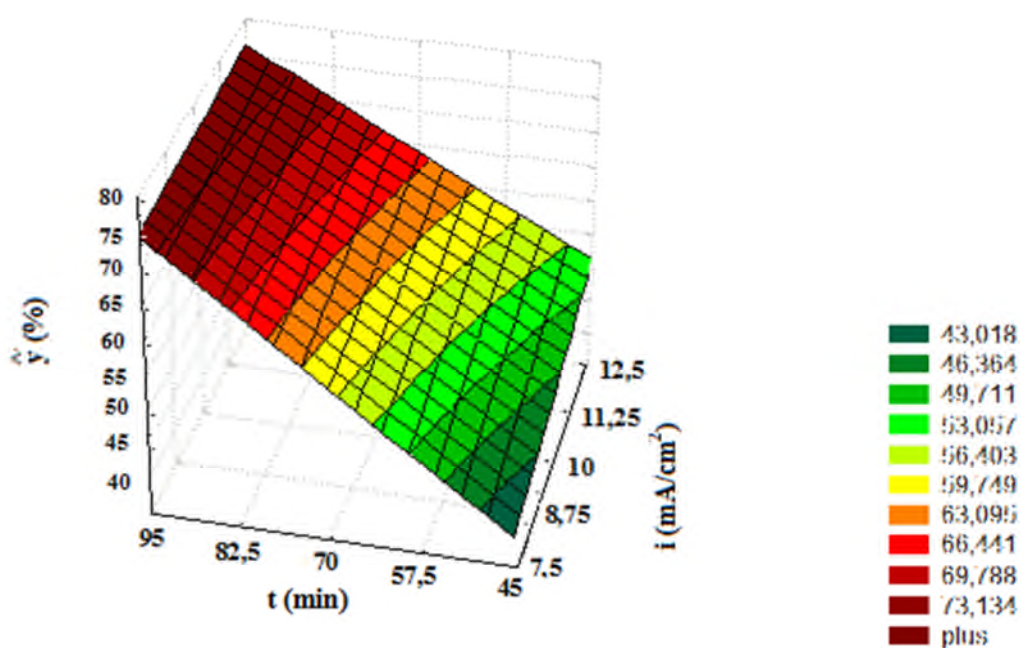


Figure V-2 : Surfaces de réponses dans le plan densité de courant- temps d'électrolyse (T = 30°C et [Tylo]₀= 47.5 mg/L).

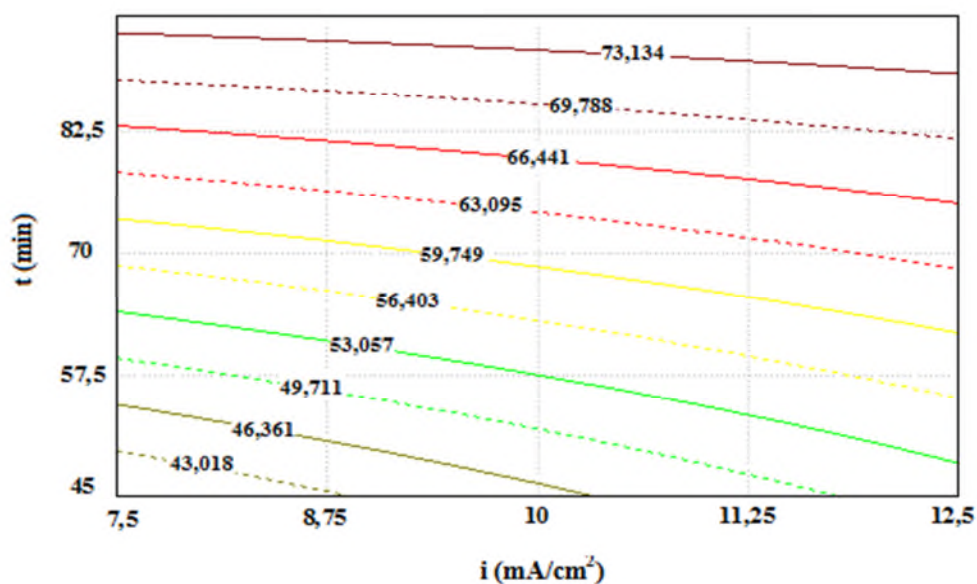


Figure V-3 : Courbes iso-réponses dans le plan densité de courant- temps d'électrolyse (T = 30°C et [Tylo]₀= 47.5 mg/ L).

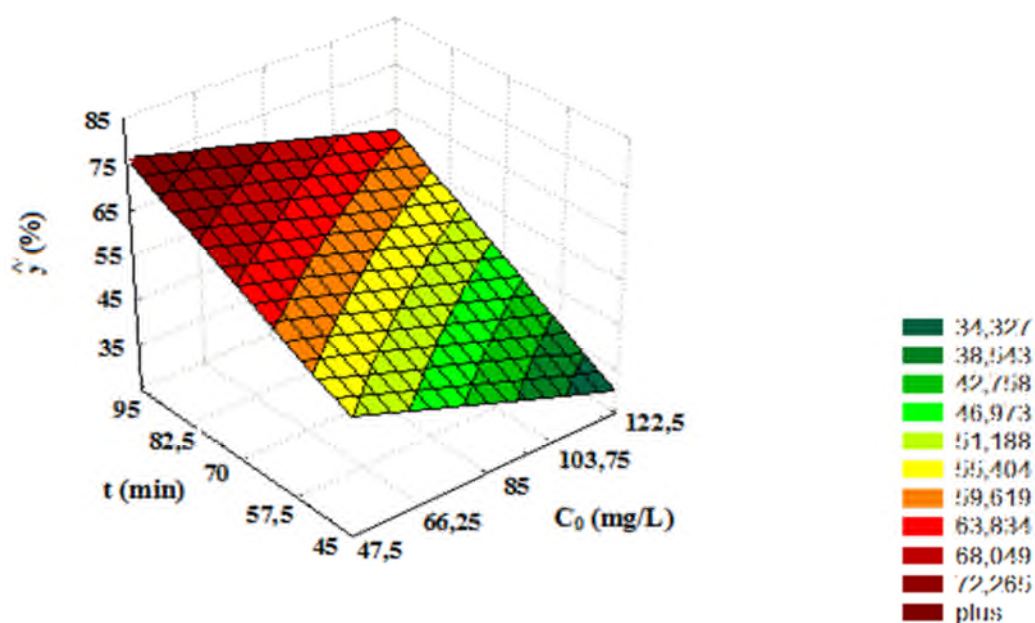


Figure V-4 : Surfaces de réponses dans le plan temps d'électrolyse - concentration initiale en Tylosine ($T = 30^\circ\text{C}$ et $i = 12.5 \text{ mA/cm}^2$).

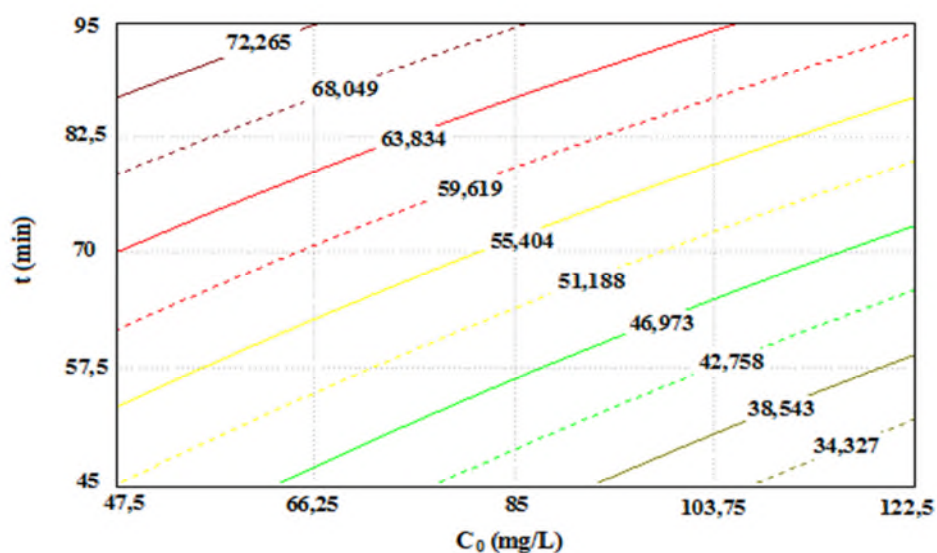


Figure V-5 : Courbes iso-réponses dans le plan temps d'électrolyse - concentration initiale en Tylosine ($T = 30^\circ\text{C}$ et $i = 12.5 \text{ mA/cm}^2$).

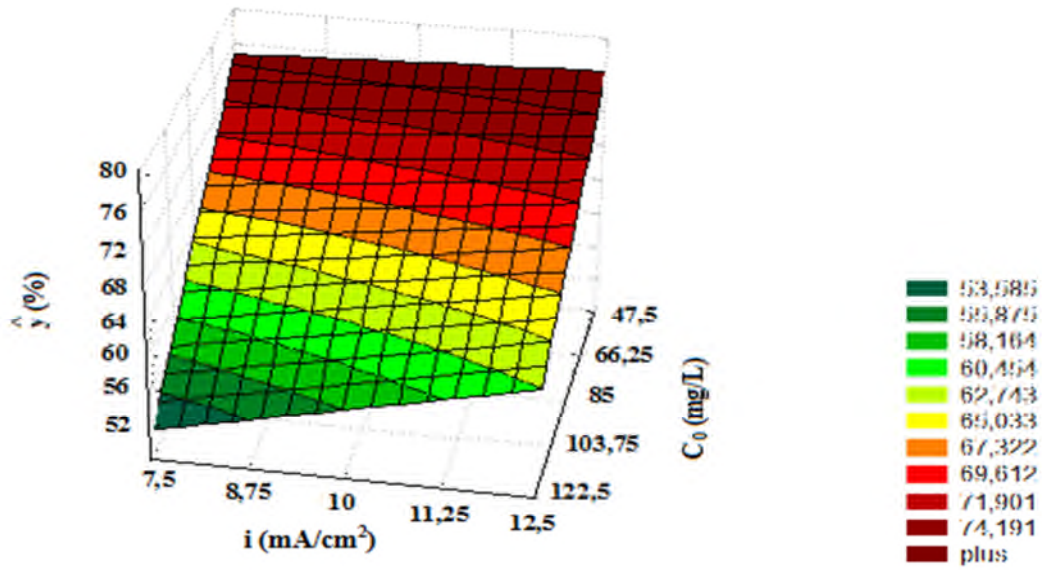


Figure V-6 : Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - densité de courant ($T = 30^\circ\text{C}$ et $t = 95$ min).

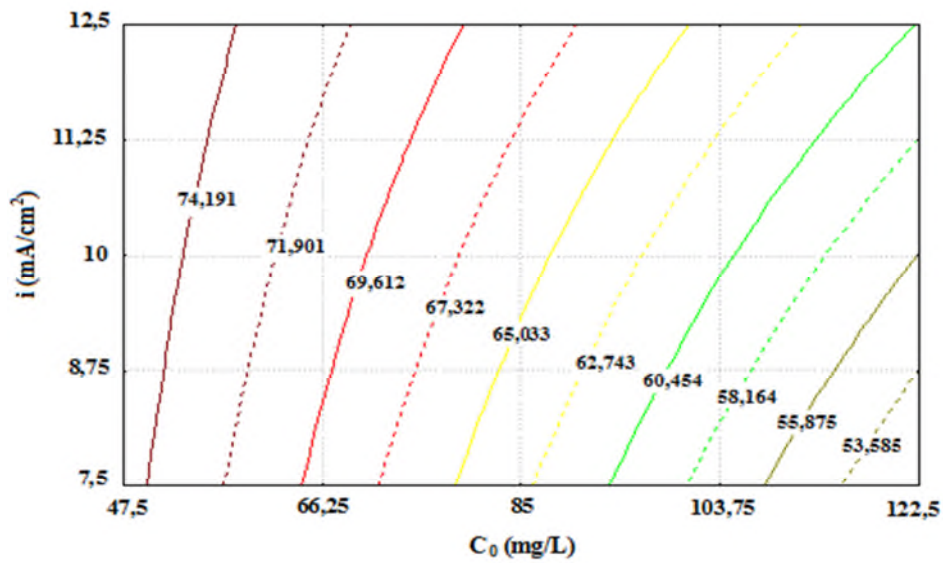


Figure V-7 : Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - densité de courant ($T = 30^\circ\text{C}$ et $t = 95$ min).

V.2.2 Validation du modèle par l'expérience

Après avoir tracées les courbes de surfaces de réponses et iso-réponses avec différentes combinaisons entre la température, la concentration initiale en Tylosine, la densité de courant et le temps d'électrolyse, nous avons tenu à vérifier notre modèle par l'expérience dans les conditions optimales de fonctionnement. Afin de réduire le coût de notre procédé nous avons minimisé la température et la densité de courant ; les deux paramètres les plus coûteux et nous les avons donc fixées à :

$$T = 30^{\circ}\text{C}$$

$$i = 10 \text{ mA/cm}^2$$

dans ce cas, une concentration initiale en Tylosine de 50 mg/L et un temps d'électrolyse de 89 min conduisent au rendement optimal de 71.33 %, valeur déterminée à partir des surfaces de réponses (figure V-8) et des courbes iso-réponses (figure V-9).

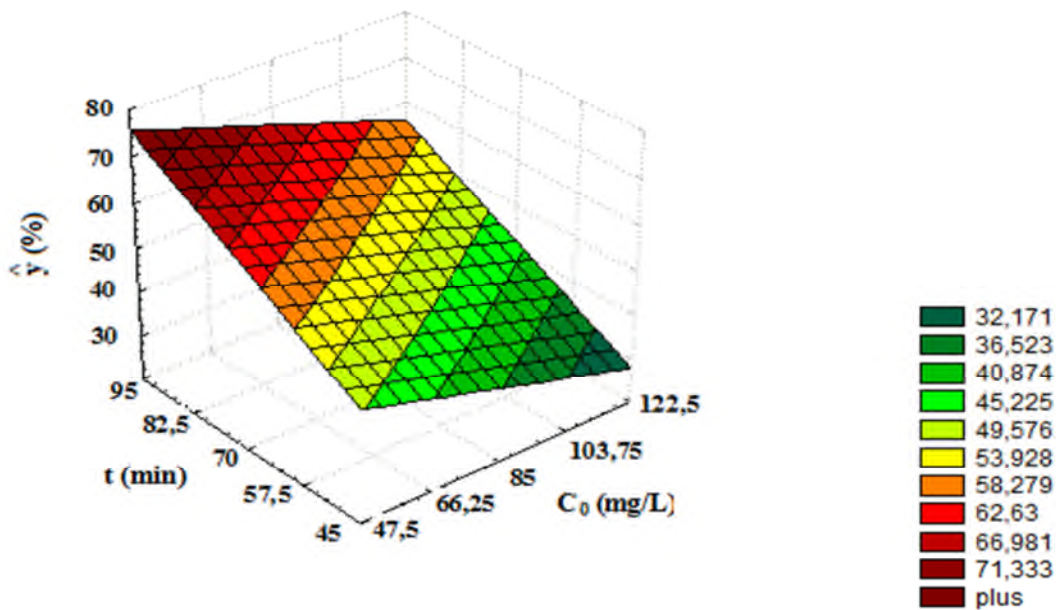


Figure V-8 : Surfaces de réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - temps d'électrolyse ($T = 30^{\circ}\text{C}$ et $i = 10 \text{ mA/cm}^2$).

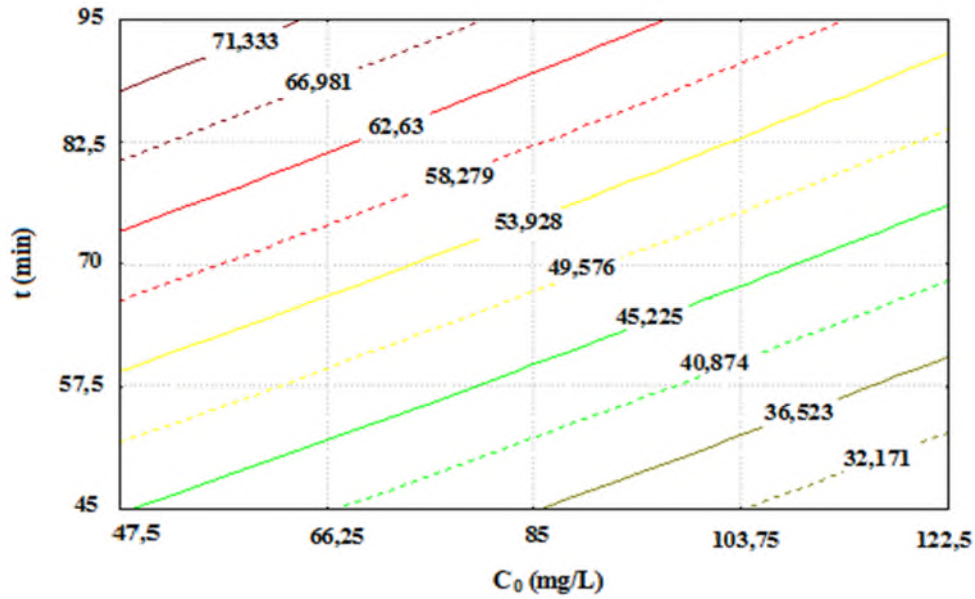


Figure V-9 : Courbes iso-réponses dans le plan concentration initiale en Tylosine - temps d'électrolyse ($T = 30^{\circ}\text{C}$ et $i = 10 \text{ mA/cm}^2$).

L'allure des spectres d'absorption donnant la variation de l'absorbance de la solution soumise aux conditions opératoires citées ci-dessus est présentée dans la figure (V- 10).

Après un temps d'électrolyse de 89 min, le rendement de l'élimination de la Tylosine donné par l'expérience est de 71.95 % alors que le rendement donné par le modèle établi est de 71.33 %. Nous constatons que l'écart relatif est très faible (0.62 %), ce qui nous permet de conclure que le modèle établi décrit de manière très satisfaisante le rendement d'élimination de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation.

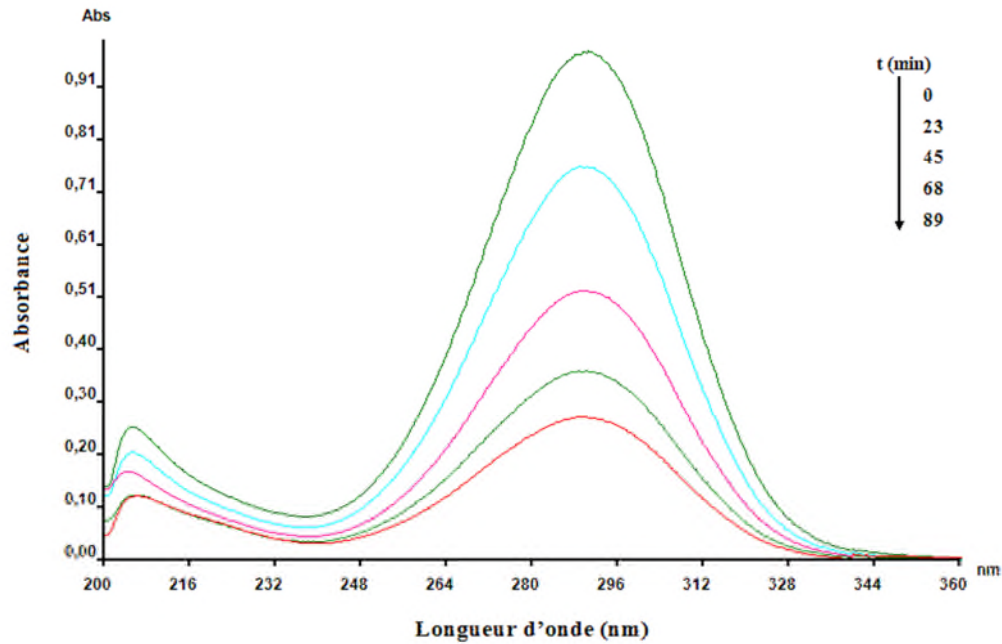


Figure V-10 : Spectres d'absorption de la solution de Tylosine durant l'électrocoagulation dans les conditions optimales : $[Tylo]_0 = 50 \text{ mg/L}$; $i = 10 \text{ mA/cm}^2$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 89 \text{ min}$.

V.2.3 Analyse du modèle

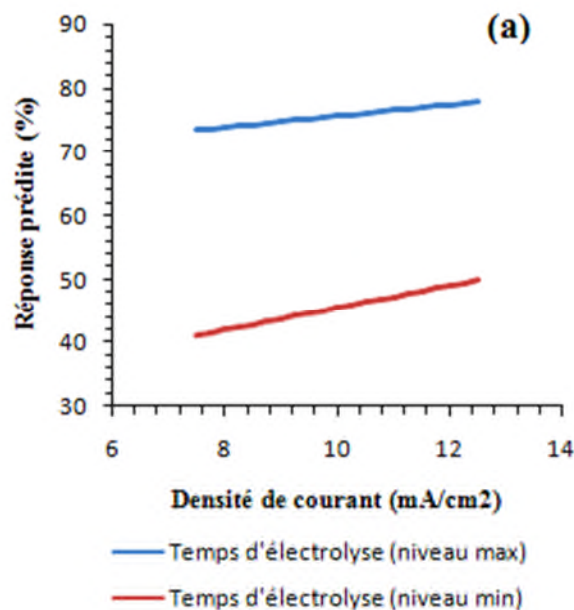
D'après le modèle établi, l'analyse des paramètres influant sur l'élimination de la Tylosine nous montre que :

- la concentration initiale en Tylosine a un effet négatif sur le rendement d'élimination de la Tylosine. Cet effet est mis en évidence par le signe moins et la valeur élevée du coefficient correspondant (-12.55) à ce paramètre. Ce phénomène peut être dû soit à l'adsorption des molécules de Tylosine sur la surface des électrodes empêchant ainsi la diffusion des particules métalliques vers la solution et donc la formation des floccs soit à une faible concentration en métal dissous et donc toutes les molécules de Tylosine ne peuvent pas être éliminées. Ce résultat confirme ceux de la cinétique.
- Le deuxième paramètre qui influe fortement mais de manière positive sur l'élimination de la Tylosine est la durée d'électrolyse (+12.07). Ce résultat est logique puisque plus la durée d'électrolyse est importante, plus la quantité de métal dissous est grande et donc plus la quantité de Tylosine éliminée est grande. Cette tendance confirme les résultats de la cinétique.

- Le troisième facteur significatif et qui a une influence positive sur l'électrocoagulation de la Tylosine est la densité de courant avec un effet de +336. Plus la densité de courant appliqué est grande plus le rendement d'élimination de la Tylosine est grand. Ce résultat est attribué à une dissolution importante du métal de l'électrode et donc plus est importante électrocoagulation de la Tylosine.
- La température a également un effet positif (+1.83) sur l'élimination de la Tylosine en solution, cependant l'effet de ce paramètre est de moindre importance comparé aux autres.

V.2.4 Etude d'effet des interactions doubles

D'après les figures ci-dessous, nous observons que l'interaction qui représente un effet fort est celle entre la température et la concentration initiale en Tylosine, ce qui confirme les résultats obtenus dans la cinétique.



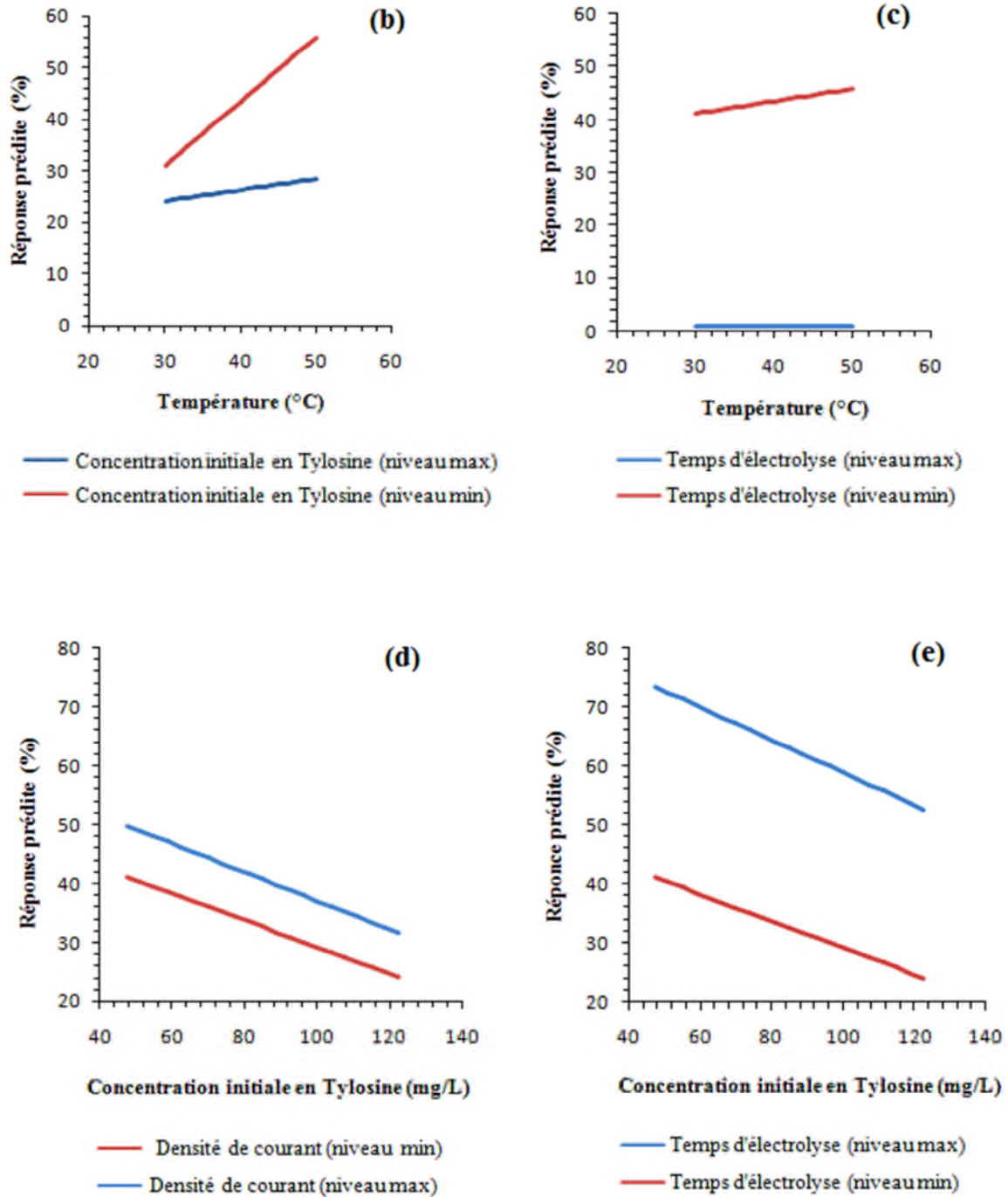


Figure V-11 : Courbes d'interactions

- a:** Densité de courant - Temps d'électrolyse
- b:** Température - Concentration initiale en Tylosine
- c:** Température - Temps d'électrolyse
- d:** Concentration initiale en Tylosine - Densité de courant
- e:** Concentration initiale en Tylosine - Temps d'électrolyse

V.3 Mesure de la DCO de la solution traitée dans les conditions optimales

Les mesures de la demande chimique en oxygène de la solution non traitée $((\text{DCO})_0)$ et de la solution traitée dans les conditions opératoires optimales $((\text{DCO})_f)$, nous ont d'accéder au taux d'abattement en DCO. Les résultats obtenus à partir des deux solutions sont :

$$(\text{DCO})_0 = 103 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$(\text{DCO})_f = 89 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Soit un taux d'abattement en DCO de 13.59 %.

Si on se réfère au bon taux d'élimination de la molécule de Tylosine (>71%) et au faible taux d'abattement de la DCO, nous pouvons conclure qu'une partie des molécules de Tylosine en solution se dégradent sous l'effet du courant électrique imposé et quelle se retrouve sous forme de sous produits. *Boroski et al.* [1] qui ont étudié l'élimination d'un effluent pharmaceutique par électrocoagulation en présence d'électrodes en fer ont rapporté dans une de leurs études un taux d'abattement en DCO de 90% pour une durée d'électrolyse de 90 min et que ce taux d'abattement chute à 83% au bout de 130 min d'électrolyse. Ceci est dû d'après les auteurs à une redissolution des floccs formés pour des durées de traitement trop longues.

V.4 Mesure de la DBO_5

La mesure de la demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO_5) conduit à la valeur de 5,5 mg/L.

Le rapport DBO_5/DCO étant utilisé pour mesurer la toxicité des polluants en solution a montré que les sous produits de la dégradation de la Tylosine ne sont pas biodégradables puisque ce rapport ($\text{DBO}_5/\text{DCO} = 0.061$) est inférieur à la limite de biodégradabilité qui est de 0.4.

V.5 Analyse DRX

Une analyse DRX a été réalisée pour les floccs séchés. La caractérisation de ces floccs formés au cours de l'électrocoagulation peut nous éclairer sur le mécanisme réactionnel qui s'est produit pendant l'électrolyse.

Le diffractogramme obtenu (Figure V-12) pour les paramètres optimaux montre la présence essentiellement de la magnétite (Fe_3O_4), qui est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique, qui forme une couche protectrice [2].

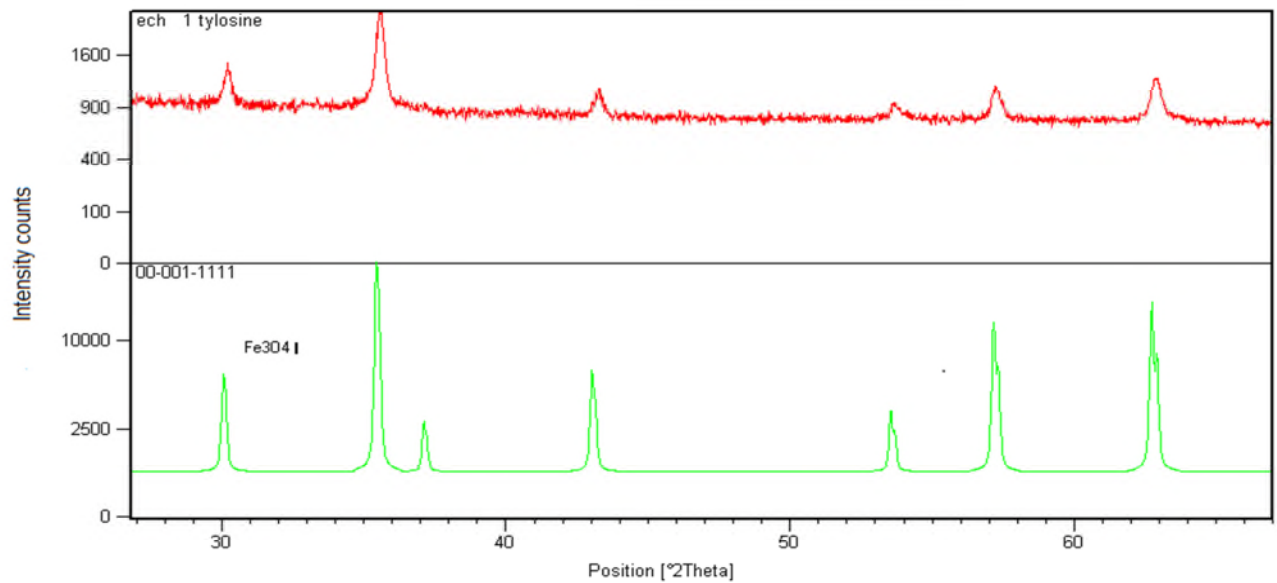
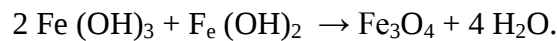


Figure V-12 : Diffractogramme obtenu à partir des floccs.

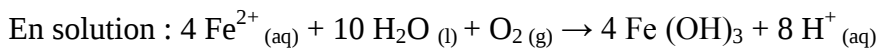
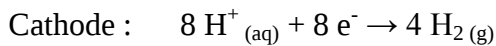
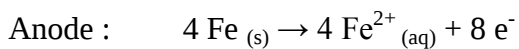
La réaction conduisant à la formation de la magnétite est la suivante :



Deux mécanismes réactionnels sont donc mis en jeu d'après *Tezcan Un et al.* [3]

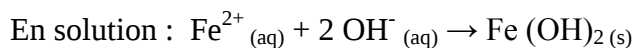
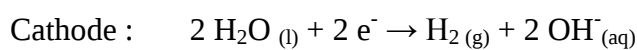
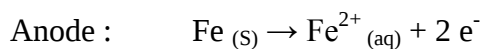
- Mécanisme I

Formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$



- Mécanisme II

Formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Références bibliographiques

- [1] M.Boroski, A.C.Rodrigues, J.C.Garcia, L.C.Sampaio, J.Nozaki¹, N.Hioka.
Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries, Brazil, 162 (2009) 448–454.
- [2] I. Zongo. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. Université de Nancy (2009).
- [3] U. Tezcan Un, E. Aytac. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. Journal of Environmental Management, 123 (2013) 113-119.

Conclusion

Conclusion

Ce travail avait pour objectif l'étude cinétique de l'élimination d'un produit pharmaceutique en l'occurrence la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation en présence d'électrodes en fer, ainsi que la modélisation et l'optimisation par la méthode des plans d'expériences les paramètres ayant une influence sur l'élimination du médicament.

A la lumière des expériences menées sur l'influence de la température, la concentration initiale en Tylosine, le temps d'électrolyse et la densité de courant imposée sur la cinétique de l'élimination de la Tylosine, nous avons constaté que les conditions opératoires qui mènent au meilleur rendement (92%) d'élimination de la Tylosine sont: $C_0=10$ mg/L, $i=15$ mA/cm², $T=35^\circ\text{C}$ et $\omega=120$ tr/min. il a été également montré d'après l'étude de la cinétique que l'augmentation de la concentration initiale engendre une diminution du rendement d'élimination de la Tylosine. En effet, pour des concentrations initiales de 30, 80 et 160 mg/L en Tylosine, les rendements atteints sont respectivement; 90, 85 et 85, respectivement.

Les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination de la Tylosine ayant été mis en évidence, nous avons par la suite élaboré par la méthodologie des plans d'expériences, un modèle du premier degré permettant de simuler le rendement d'élimination de la Tylosine en fonction des paramètres opératoires: température, concentration initiale en Tylosine, densité de courant et le temps d'électrolyse. Ce modèle se présente ci-dessous :

$$\begin{aligned}\hat{y} = & 53.04 + 1.83 x_1 - 12.55 x_2 + 3.36 x_3 + 12.07 x_4 - 3.17 x_1 x_2 - 2.48 x_1 x_4 \\ & - 2.92 x_2 x_3 - 2.47 x_2 x_4 - 2.73 x_3 x_4 - 2.98 x_1 x_2 x_3 - 1.93 x_1 x_2 x_4 \\ & - 2.04 x_1 x_3 x_4\end{aligned}$$

L'analyse de ce modèle nous a permis de déduire que:

- ◆ La concentration initiale en Tylosine est le paramètre le plus influent sur l'élimination de la Tylosine en solution. Cette influence est négative car quand la concentration en tylosine augmente le rendement de son élimination diminue. Ce qui peut être attribué à la saturation de la surface de l'électrode par les molécules de la Tylosine empêchant ainsi les ions métallique de diffuser au sein de la solution ou à une faible dissolution des électrodes et donc

faible concentration en ions métalliques responsables de la formation des floccs.

- ◆ L'augmentation de la durée d'électrolyse influe fortement sur l'élimination de la Tylosine.
- ◆ La densité de courant joue un rôle aussi important que les autres paramètres. Elle influe positivement sur l'élimination de la Tylosine, ce que nous avons attribué à une dissolution importante du métal de l'électrode.
- ◆ Le paramètre température influe positivement sur l'élimination de la Tylosine, cependant son influence est de moindre importance comparée à d'autres paramètres.

Le tracé des surfaces de réponse et des courbes iso-réponses a permis de visualiser le domaine dans lequel le meilleur rendement est obtenu. Il est de 71 % à $T = 30^{\circ}\text{C}$ et pour densité de courant $i = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Malgré la validation du modèle élaboré par les différents tests statistiques, nous avons tenu à le valider également par l'expérience en réalisant un essai dans les conditions opératoires optimales pour lesquelles un rendement maximal de 71.33 % est prédit par le modèle établi. Les conditions opératoires utilisées sont :

- ◆ Une température de 30°C ;
- ◆ Une concentration initiale en Tylosine de 50 mg/L ;
- ◆ Une densité de courant de 10 mA/cm^2 ;
- ◆ Un temps d'électrolyse de 89 min.

Cette expérience a permis d'éliminer 71.95 % de Tylosine, valeur très proche de celle donnée par le modèle. L'erreur maximale est de l'ordre de 0.9 % largement inférieure à 5%.

En guise de perspectives, il serait intéressant de :

- ✓ Tester un modèle du deuxième degré.
- ✓ D'étudier l'influence du pH et la vitesse d'agitation.
- ✓ D'envisager le couplage du procédé d'électrocoagulation et du traitement biologique avec une autre molécule.

Annexes

Annexe A

Surfaces de réponses et Courbes iso-réponses

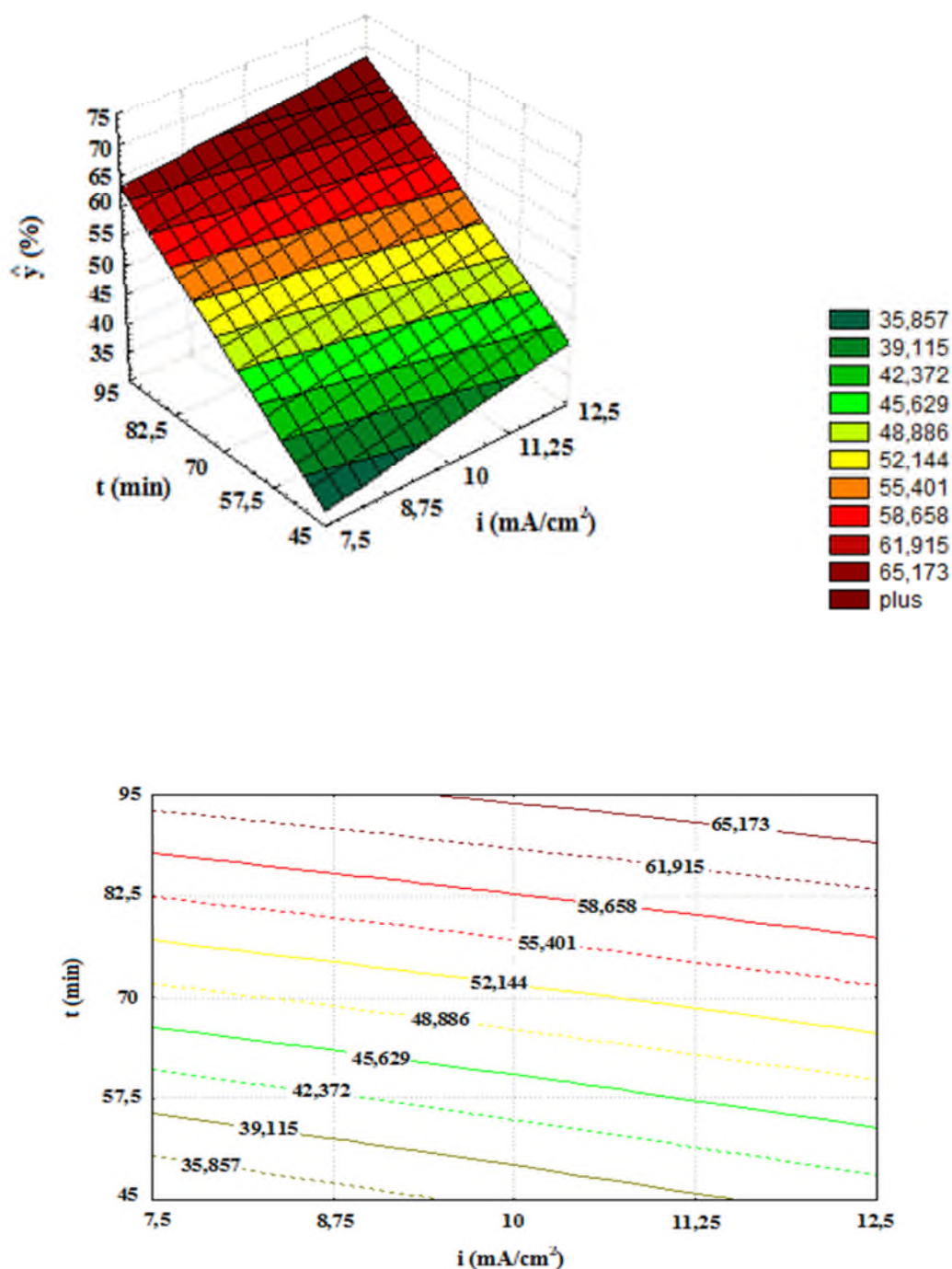


Figure 1 : Courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

x_3 : densité de courant et x_4 : temps d'électrolyse

Conditions : $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Tylo}]_0 = 85 \text{ mg/L}$

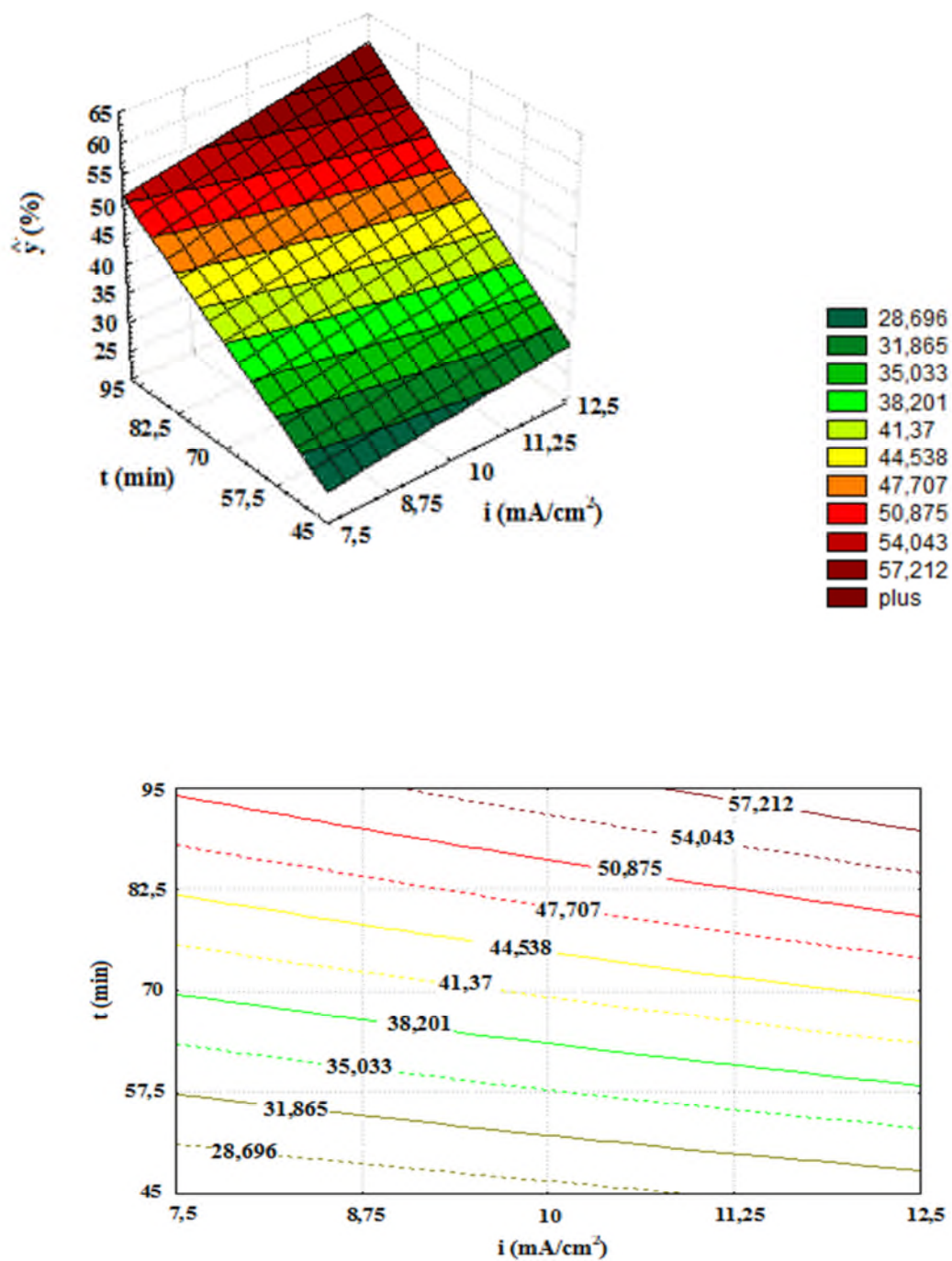


Figure 2 : Courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

x_3 : densité de courant et x_4 : temps d'électrolyse

Conditions : $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Tylo}]_0 = 122,5 \text{ mg/L}$

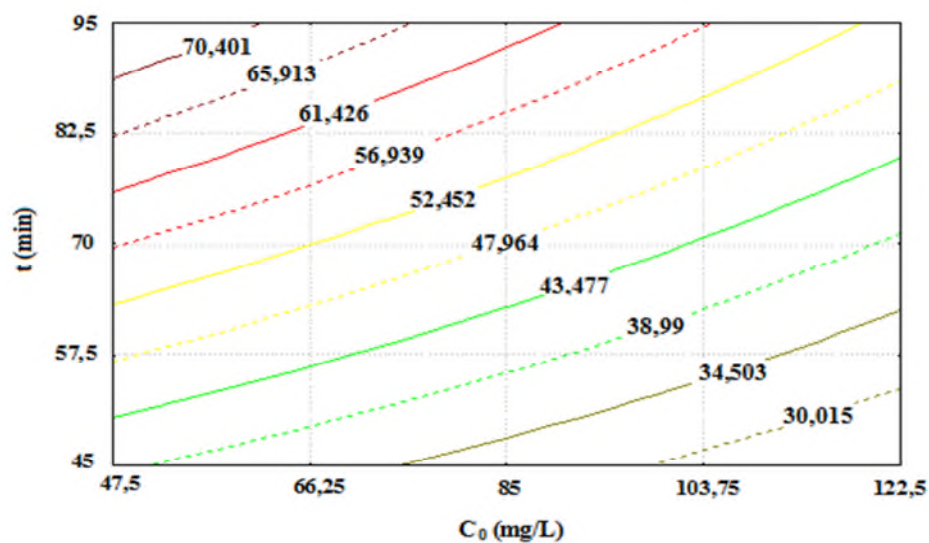
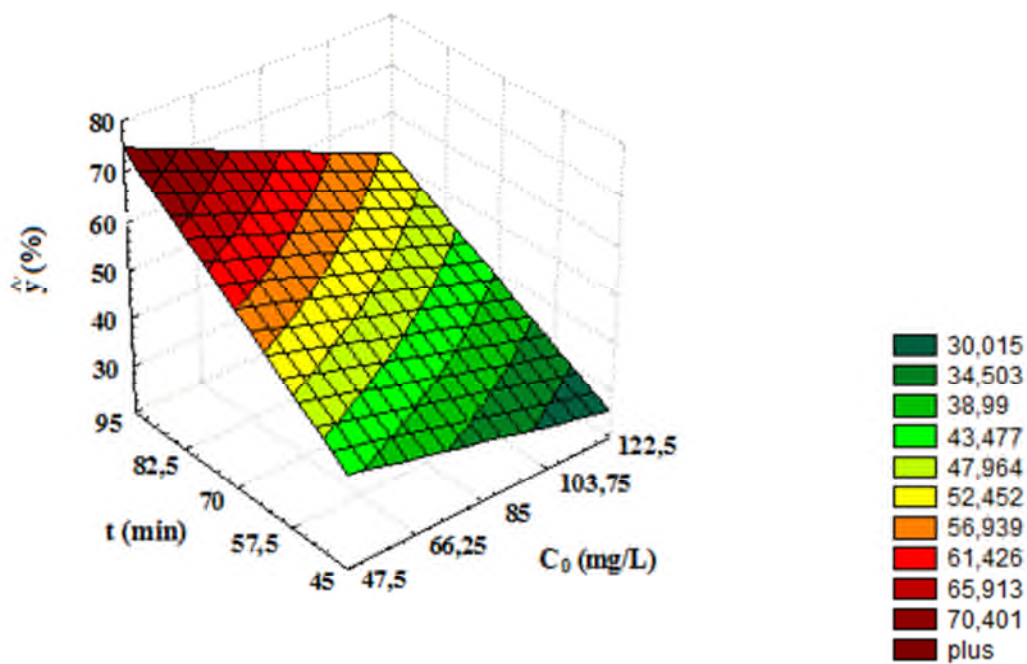


Figure 3 : Courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

x_2 : concentration initiale en Tylosine et x_4 : temps d'électrolyse

Conditions : $T = 30^\circ\text{C}$, $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$

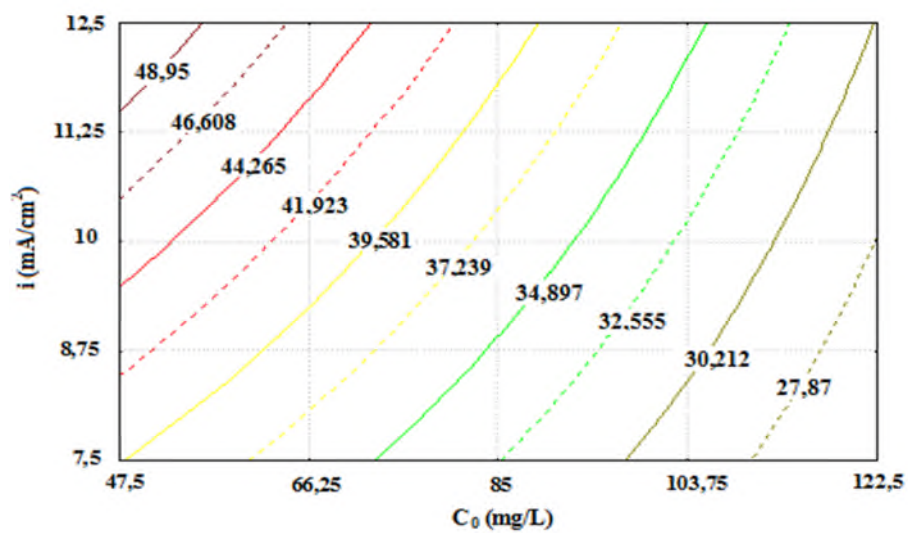
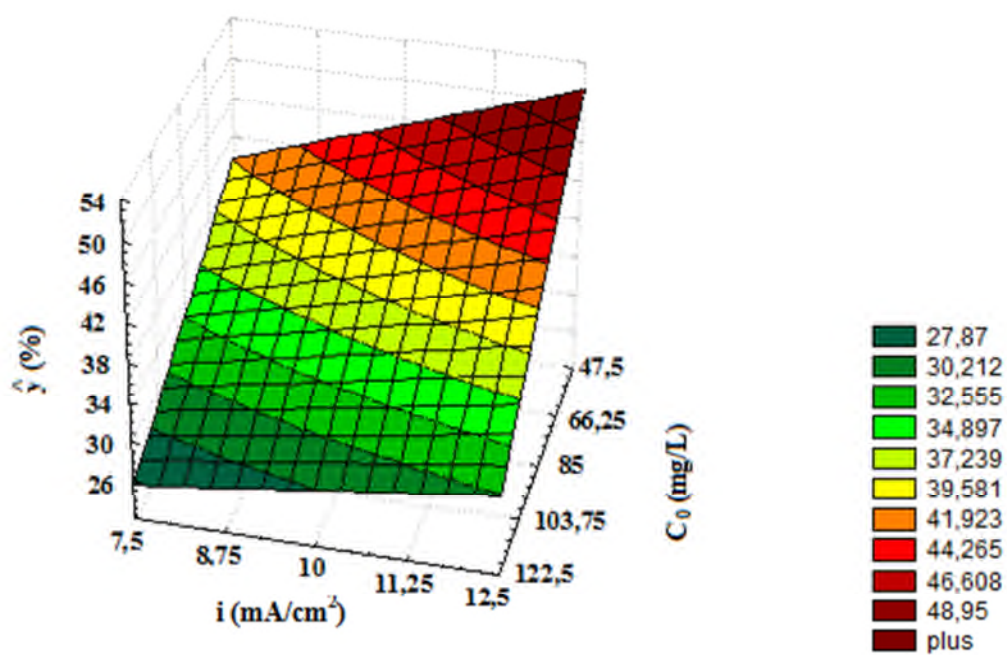


Figure 4 : Courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

x_2 : concentration initiale en Tylosine et x_3 : densité de courant

Conditions : $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 45$ min

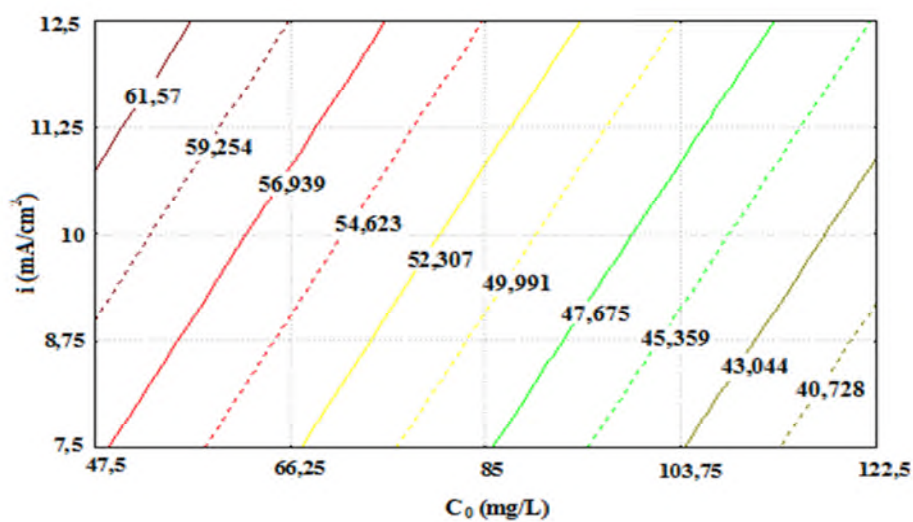
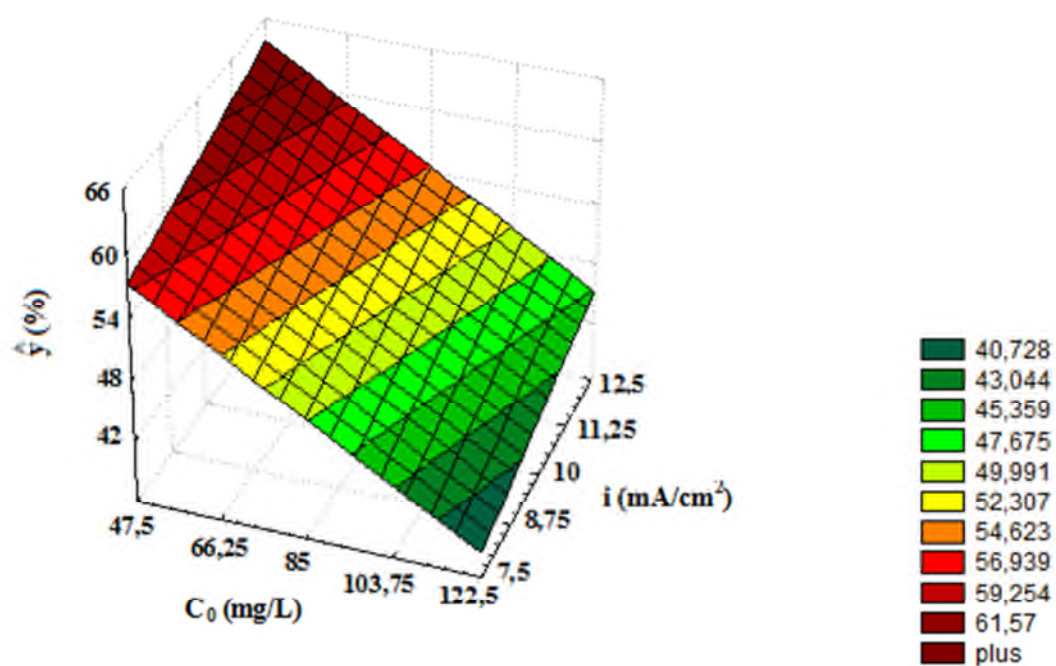


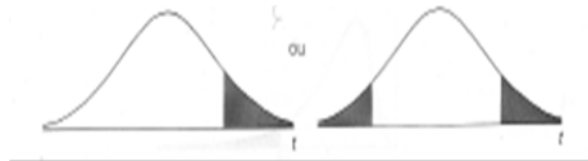
Figure 5 : Courbes surfaces de réponses et iso-réponses dans le plan ;

x_2 : concentration initiale en Tylosine et x_3 : densité de courant

Conditions : T = 30°C, t= 70 min

Annexe B

Table de Student [1-2]



Unilatéral Bilatéral	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 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

Annexe C

Table de Fischer [1-2]

Valeurs des 95^{èmes} centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

ν_1 : degrés de liberté au numérateur

ν_2 : degrés de liberté au dénominateur

$\nu_1 \rightarrow$ $\nu_2 \downarrow$	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

Résumé

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'élimination de la Tylosine par voie d'électrocoagulation. Les principaux objectifs visés par cette étude sont :

(i) L'étude de l'influence des paramètres opératoires (densité du courant, temps d'électrolyse, la température de la solution électrolytique et la concentration initiale en Tylosine) sur la cinétique d'élimination de la Tylosine sur des électrodes en fer.

(ii) La modélisation du taux d'élimination de la Tylosine par la méthodologie des plans d'expériences. Un plan factoriel complet à deux niveaux a été choisi pour simuler le phénomène étudié, mettre en évidence les différentes interactions significatives entre les paramètres opératoires et optimiser les paramètres opératoires à partir du tracé des courbes de surfaces de réponses et iso-réponses. Un rendement optimal de 71.33% est obtenu dans le domaine suivants: $[Tylo]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 89 \text{ min}$.

La mesure de la DCO et de la DBO_5 et l'estimation du rapport DBO_5/DCO de la solution électrolysée dans les conditions optimales a montré qu'une partie de la Tylosine est dégradée durant l'électrolyse et que les sous produits formés ne sont pas biodégradables.

Mots clés : Tylosine, procédé d'électrocoagulation, électrode en fer, plans d'expériences.

Abstract

In this memory we were interested in removal of Tylosine by way of electrocoagulation. The principal aims had by this study are:

(i) The study of the influence of the operational parameters (density of the current, time of electrolysis, the temperature of the electrolytic solution and initial concentration in Tylosine) on the kinetics of removal of Tylosine on iron electrodes.

(ii) The modeling of the rate of removal of Tylosine by the methodology of the experimental designs. A complete factorial design on two levels was selected to simulate the studied phenomenon, to highlight the various significant interactions between the operational parameters and to optimize the operational parameters starting from the layout of the curves of surfaces of answers and Iso-answers. An optimal output of 71.33% is obtained in the following field:

$[Tylo]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 89 \text{ min}$.

The measurement of the DCO and the DBO_5 and the estimate of report DBO_5/DCO of the solution electrolysed under the optimal conditions showed that part of Tylosine is degraded during electrolysis and that under formed products are not biodegradable.

Key words: Tylosine, process of electrocoagulation, iron electrode, experimental designs.