

## Mémoire de fin de cycle

Présenté par

M<sup>elle</sup> Abdelkrim Imene

M<sup>elle</sup> Ait Saada Lilia

Pour l'obtention du diplôme de

## Master en Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème

*Étude cinétique et modélisation par les plans  
d'expériences du procédé d'oxydation  
électrochimique directe de la tylosine sur une  
électrode en feutre de carbone.*

Soutenue publiquement le 26 /06/ 2013

Devant le jury composé de :

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

# Remerciements

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

*Au terme de la réalisation de notre mémoire de fin d'études, nous tenons à remercier sincèrement Mr Yahiaoui pour avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir accompagnés tout le long de ce travail, ainsi que pour sa disponibilité, ses conseils et remarques qui nous ont été d'un grand profit.*

*Nous tenons à remercier également les membres du jury pour avoir accepté de juger notre travail*

*Nous remercions chaleureusement nos amis et compagnons de laboratoire, pour les moments inoubliables passés ensemble.*

*Enfin, un grand merci à nos parents pour leur soutien inestimable.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes chers parents, à qui revient tout le mérite  
Pour leurs sacrifices, leur affection et leur amour*

*Mon petit frère Karim*

*Mes grands parents*

*A ma tante Fatma Zohra et son mari Djamel*

*Mon cher fiancé Amine et à toute sa famille*

*Mes deux cousines (Meriem et Houda) pour leurs encouragements, leurs aides et  
leur amour*

*A ma camarade Lilia, avec qui j'ai passé des moments inoubliables et à toute sa  
famille*

*A toutes mes amies (Ghania et Soraya ) et à tous ceux qui ont contribué de près  
ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

*A la mémoire de mes grands parents.*

*Imene*

# *Dédicaces*

*Aux deux personnes qui me sont les plus chères au monde*

*Mes parents*

*Témoignage d'amour et d'éternelle reconnaissance.*

*A mes sœurs (Miassa et Kamilia), à mon grand frère (Koceila), et à ma belle sœur  
(Wissam).*

*A Ma grand-mère à qui je souhaite une très longue vie.*

*A ma camarade Imene et à toute sa famille.*

*A tous mes amis et plus particulièrement Ghania et Fares.*

*A Jugurta qui a sus être à mes côtés*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

*Avec l'expression de tous mes sentiments de respect,*

*Je dédie ce modeste travail.*

*Lilia*

# TABLE DE MATIÈRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 01

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

**I.1 Notion de composés récalcitrants ou persistants** ..... 03

**I.2 Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants**..... 03

*I.2.1 Origines relatives aux pesticides*..... 03

*I.2.2 Origines relatives aux produits pharmaceutiques*..... 04

**I.3 Techniques de traitement des eaux**..... 04

*I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée*..... 05

*I.3.1.1 Le principe d'oxydation avancée*..... 05

*I.3.1.2 Description et caractéristiques des OH<sup>•</sup>* ..... 05

**I.4 Procédés électrochimiques**..... 05

*I.4.1 Oxydations indirectes*..... 06

*I.4.2 Oxydations directes*..... 07

*I.4.3 Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO<sub>x</sub>)*..... 08

*I.4.4 Nature des électrodes de travail*..... 11

**I.5 Les principaux procédés étudiés pour le traitement des effluents chargés en composés organiques bio-réfractaires** ..... 11

*I.5.1 Photocatalyse*..... 11

*I.5.2 Oxydation électrochimique*..... 12

*I.5.3 Couplage des procédés POAs à un traitement biologique* ..... 13

**Références bibliographiques**

## ***Chapitre II : Plans d'expériences***

<b>II.1 Présentation des plans d'expériences</b> .....	17
<b>II.2 Principe</b> .....	17
<b>II.3 Formules de codage</b> .....	18
<b>II.4 Modélisation par les plans d'expériences</b> .....	19
<i>II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (<math>2^K</math>)</i> .....	21
<i>II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle</i> .....	22
<b>II.4.1.2. Analyse statistique</b> .....	23
<i>II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients</i> .....	23
<i>II.4.1.3 Validation du modèle</i> .....	25
<i>II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses</i> .....	27
<i>II.4.2.1 Plan composite centré</i> .....	27
<i>II.4.2.1.1 Propriétés des plans composites</i> .....	28

### **Références bibliographiques**

## ***Chapitre III : Matériels et méthodes***

<b>III.1 La molécule étudiée</b> .....	34
<b>III.2 Matériels relatifs au traitement électrochimique</b> .....	35
<i>III.2.1 Dispositif électrochimique</i> .....	35
<i>III.2.2 Electrode de travail</i> .....	36
<b>III.4 Méthodes analytiques</b> .....	37
<i>III.4.1 Analyse et quantification de la tylosine</i> .....	37
<i>III.4.2 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)</i> .....	37

## ***Chapitre IV : Résultats et discussion***

<b>IV.1. Influence des paramètres opératoires sur le taux de dégradation de la tylosine</b> .....	39
<i>IV.1.1. Influence de l'intensité du courant sur le taux de dégradation</i> .....	39
<i>IV.1.2. Influence de la concentration initiale en tylosine sur le taux de dégradation</i> .....	41
<i>IV.1.3. Influence de la température sur le taux de dégradation</i> .....	42
<b>IV.2. Modélisation</b> .....	44
<i>IV.2.1 Plan d'expérimentation</i> .....	44

<i>IV.2.2 Elaboration du modèle du deuxième degré .....</i>	45
<i>IV.2.2.1 Calcul des coefficients du modèle.....</i>	46
<i>IV.2.2.2 Analyse statistique de l'équation de régression.....</i>	47
<i>IV.2.3 Validation du modèle .....</i>	48
<i>IV.2.3.1 Validation du modèle par au centre du domaine.....</i>	48
<i>IV.2.3.2 Analyse des résidus.....</i>	48
<i>IV.2.4 Analyse du modèle.....</i>	49
<b>IV.3 Optimisation.....</b>	51
<i>IV.3.1 Surface de réponses et courbes iso-réponses.....</i>	51
<b>Conclusion.....</b>	55
<b>Annexe</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	

# Liste des figures

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

<b>Figure I.1</b> : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation des composés organiques sur des anodes de type oxyde.....	08
--	----

## *Chapitre II : Plans d'expériences*

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

## *Chapitre III : Matériels et méthodes*

<b>Figure III.1</b> : Structure chimique de la tylosine.....	34
<b>Figure III.2</b> : Dispositif électrochimique.....	35
<b>Figure III.3</b> : Feutre de carbone et micrographe MEB de feutre de carbone.....	36
<b>Figure III.4</b> : Courbe d'étalonnage pour le dosage de la tylosine.....	37

## *Chapitre IV : Résultats et discussion*

<b>Figure IV.1</b> : Influence de l'intensité du courant sur la dégradation de la tylosine.....	40
<b>Figure IV.2</b> : Influence de la concentration en tylosine sur le taux de dégradation.....	41
<b>Figure IV.3</b> : Influence de la température sur le taux de dégradation.....	42
<b>Figure IV.4</b> : Adsorption de la tylosine sur le feutre de carbone.....	43
<b>Figure IV.5</b> : Diagramme des résidus.....	49
<b>Figure IV.6</b> : Courbes d'interactions.....	50
<b>Figure IV.7</b> : Courbes surface de réponse (a) et iso réponse (b) dans le plan $x_1$ : temps d'électrolyse et $x_2$ : intensité du courant.....	52
<b>Figure IV.8</b> : Courbes surface de réponse (a) et iso réponse (b) dans le plan $x_1$ : temps d'électrolyse et $x_3$ : $[Tylo]_0$ .....	53
<b>Figure IV.9</b> : Courbes surface de réponse (a) et iso réponse (b) dans le plan $x_2$ : intensité du courant et $x_3$ : $[Tylo]_0$ .....	54

# Liste des tableaux

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

<b>Tableau I-1</b> : Couplage de procédés chimiques et biologiques .....	14
--	----

## *Chapitre II : Plans d'expériences*

<b>Tableau II-1</b> : Matrice de planification des expériences d'un plan $2^3$ .....	22
--	----

<b>Tableau II-2</b> : Valeur de $\varpi$ et de $n_0$ selon les propriétés recherchées pour le plan composite.....	31
---	----

## *Chapitre III : Matériels et méthodes*

<b>Tableau III-3</b> : Caractéristiques chimiques de la tylosine.....	34
---	----

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

<b>Tableau IV-1</b> : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	44
--	----

<b>Tableau IV-2</b> : Matrice des essais du plan factoriel complet ( $2^{K=3}$ ) .....	45
--	----

<b>Tableau IV-3</b> : Matrice des essais au centre du domaine.....	46
--	----

<b>Tableau IV-4</b> : Matrice des essais en étoile ( $2^k$ ) .....	46
--	----

<b>Tableau IV-5</b> : Coefficients du modèle.....	46
---	----

<b>Tableau IV-6</b> : Valeurs de $t_j$ .....	47
--	----

## Introduction

Le développement de l'industrie agrochimique et pharmaceutique ainsi que les méthodes agricoles intensives, contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. En effet, la qualité des eaux peut avoir des conséquences néfastes sur la santé publique et l'environnement. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques classiques d'élimination des antibiotiques tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, précipitation, adsorption des polluants sur le charbon actif), l'incinération ou la voie biologique.

L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les antibiotiques d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont des puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le  $\text{H}_2\text{O}$ . Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Un procédé particulièrement attrayant consiste à utiliser des techniques électrochimiques, moyen puissant de lutte contre la pollution. Ceux-ci offrent la possibilité de détruire ou de modifier divers polluants pour donner des structures moins délétères par oxydation anodique directe ou indirecte sur différentes électrodes. Les procédés électrochimiques présentent l'avantage de ne pas utiliser de réactifs organiques, seul l'électron est le réactif principal (procédé propre). Ces méthodes sont couramment utilisées dans la destruction des produits organiques toxiques et non dégradables.

Le traitement électrochimique est efficace même à basse température cependant, le choix des conditions d'électrolyse et des matériaux d'électrodes est primordial dans la mise en œuvre de ce traitement. Le matériau de l'anode constitue donc le verrou technologique de ces procédés. En effet, les matériaux envisageables industriellement doivent posséder une bonne résistance chimique dans les milieux acides et caustiques mais aussi une durée de vie importante.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité de la dégradation d'un antibiotique (tylosine) par oxydation électrochimique sur une électrode en feutre de carbone. Notre étude s'inscrit donc dans le cadre d'une contribution à la dépollution d'un effluent chargé en composés organiques récalcitrants.

Ce mémoire est présenté en quatre chapitres:

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les composés récalcitrants, les différentes techniques de traitement et la synthèse de travaux relatifs aux méthodes de traitements des molécules organiques récalcitrantes.

Le deuxième chapitre se veut une introduction aux plans d'expériences. Cette méthode statistique permet de concevoir un modèle mathématique par le traitement d'un nombre minimal d'essais expérimentaux. Elle permet en outre, d'aboutir à des relations simples et fiables entre les paramètres opératoires et la réponse recherchée. Nous avons particulièrement mis l'accent sur le plan composite centré choisi pour modéliser et optimiser les paramètres opératoires qui influent sur le prétraitement électrochimique.

La description du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées dans ce travail seront présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés à l'étude cinétique afin de sélectionner les paramètres opératoires ayant une influence sur la cinétique de dégradation de la tylosine. la second partie traite la modélisation et l'optimisation des paramètres opératoires influençant le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO).

Enfin, une conclusion générale suivie de quelques perspectives sont présentées en fin de manuscrit.

## **I.1 Notion de composés récalcitrants ou persistants :**

Les composés récalcitrants ou persistants sont des composés pour lesquels l'arsenal enzymatique des microorganismes est insuffisant pour permettre leur métabolisme, son élimination biologique est très lente voir impossible à mesurer. Ces composés persistants, ne proviennent pas tous de l'activité de l'homme et certains, comme la lignine, bien que naturellement existants dans les milieux naturels, sont souvent récalcitrants aux activités biodégradatives des micro-organismes. Tous les composés xénobiotiques ne sont pas persistants et sont ainsi soumis à des processus de biodégradation par les êtres vivants lorsque leur structure chimique est proche de celle d'un composé naturel pour lequel les microorganismes sont pourvus des enzymes capables de le métaboliser. En plus de la non reconnaissance d'un substrat xénobiotique par les enzymes de biodégradation, d'autres facteurs peuvent souvent intervenir dans la persistance observée pour une molécule xénobiotique ou naturelle. On peut citer les facteurs suivants:

- L'activité inhibitrice ou cytotoxique présentée par la molécule sur les organismes intervenants dans son processus de biodégradation.
- L'accessibilité limitée de la molécule aux enzymes de biodégradation par les propriétés physico-chimiques en matière de pH, de solubilité et d'encombrement stérique.

Les vitesses de dégradation des composés organiques dépendent de leur structure chimique. Plus une molécule est substituée, plus elle est difficile à dégrader. La position des substituants joue également un rôle puisque les positions ortho et méta augmentent la résistance des molécules, ainsi que les substitutions sur le carbone alpha, comparativement à celles en oméga.

## **I.2 Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants**

### **II.2.1 Origines relatives aux pesticides**

Le terme de pesticides recouvre "trois types de substances : les herbicides ou désherbants (contre les mauvaises herbes), fongicides (contre les champignons et les moisissures) et les insecticides", indique l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). Sous chacune de ces appellations, on retrouve des familles chimiques différentes.

Les pesticides sont majoritairement employés dans les exploitations agricoles, mais aussi dans les espaces verts, les forêts, les maisons... .

Un pesticide est composé de deux types de substances :

- Une ou plusieurs matières actives: ce sont ces matières qui confèrent au produit l'effet toxique désiré. Exemple : le glyphosate, le métaldéhyde (anti-limace), l'isoproturon ...
- Un ou plusieurs additifs (adjuvants): ces additifs renforcent l'efficacité et la sécurité du produit. Exemple : répulsif, vomitif, épaississant, anti-moussant, solvant...

### **I.2.2 Origines relatives aux produits pharmaceutiques**

Divers produits pharmaceutiques sont utilisés lors des élevages. Les éleveurs sont amenés à utiliser des désinfectants (composés iodés,..), des antifongiques (natamycine,nystatine..) pour le nettoyage et des antibiotiques. Malgré leur interdiction comme facteur de croissance, les antibiotiques sont utilisés en grandes quantités en élevage surtout en action préventive et curative. Quatre familles d'antibiotiques (Tétracycline, sulfamides, bêta-lactamines et macrolides) sont majoritairement retrouvées. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu. La tétracycline représente une grande partie des ventes. La tylosine appartenant à la famille des macrolides est aussi retrouvée en forte quantité à cause de son large spectre d'action. Malgré l'essor de l'économie bretonne et du monde agricole breton, une grande remise en cause est apparue ces dernières années, en raison de l'impact sur l'environnement et en particulier sur les ressources en eau.

### **I.3 Techniques de traitement des eaux**

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée. Il dépend des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. Parmi les procédés de dépollution, les procédés biologiques sont les plus économiques et les plus respectueux de l'environnement. Lorsque l'effluent à dépolluer contient des molécules récalcitrantes (pesticides et antibiotiques), un traitement biologique conventionnel par boues activées devient inadapté car les pesticides et les antibiotiques sont bio-réfractaires et peuvent être toxiques pour les microorganismes [1, 2]. Dans le cadre du traitement des composés organiques non non biodégradables et/ou toxiques, de nombreux procédés d'oxydation avancée sont employés dans le but d'obtenir une minéralisation partielle ou totale.

### I.3.1 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

#### I.3.1.1 Le principe d'oxydation avancée

Ils sont de plus en plus étudiés pour le traitement des eaux et effluents contenant des composés toxiques et/ou non biodégradables. Ces procédés sont basés sur la génération d'intermédiaires très réactifs majoritairement des radicaux hydroxyles qui initient une séquence de réactions pour résultat la destruction et l'élimination de polluants organiques.

Ils peuvent être divisés en trois catégories [1-3]:

- les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ;
- les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ );
- les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

#### I.3.1.2 Description et caractéristiques de $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec [1,3].

### I.4 Procédés électrochimiques

La technique électrochimique peut jouer un rôle important. En effet, l'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention de problèmes de pollution dans les processus industriels de par son avantage de compatibilité environnementale liée à la nature même du réactant « l'électron » mis en jeu. En effet, contrairement aux réactions faisant intervenir des réactifs chimiques, le transfert d'électrons n'induit, dans la grande majorité des cas, aucune production de sous-produits, alors que les réactifs chimiques habituels mis en jeu entraînent bien souvent des traitements ultérieurs. Cependant, il est à noter que le recours à

cette technique implique le transfert d'électrons au niveau d'une surface « l'électrode », ce qui nécessite, si l'on ne veut pas rencontrer trop rapidement de limitation cinétique, le recours au développement technologique du design des électrodes et de la cellule d'électrolyse. Bien que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peuvent être importants, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [4]:

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

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

- les oxydations indirectes;
- les oxydations directes.

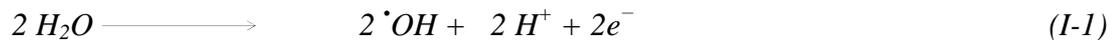
#### **I.4.1 Oxydations indirectes**

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles [5-7] ont été développées durant ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Le procédé électro-Fenton qui se distingue des autres Procédés d'Oxydation Avancée (POA) par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  en milieu homogène est considéré comme une

oxydation indirecte. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quant à l'ion ferreux, il est régénéré continuellement par un cycle d'oxydoréduction [5,6]. Il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique, à cause de la faible concentration en ions ferreux ou ferriques utilisés comme catalyseur. La nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3 [5-7] est l'un des inconvénients majeur de ce procédé. C'est une technique qui dépend fortement du pH de l'effluent à traiter.

#### **I.4.2 Oxydation directe**

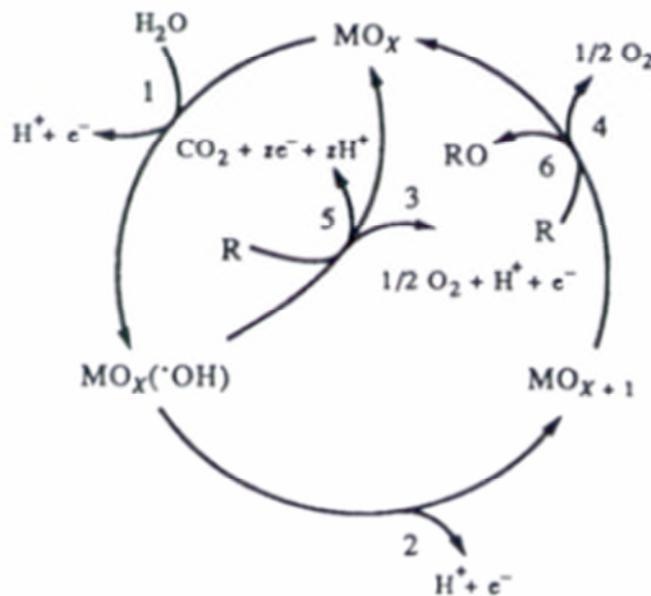
Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  par oxydation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



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimension [8] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique (MO<sub>x</sub>). Elles peuvent être classées comme électrodes actives ou électrodes non-actives, suivant leur nature chimique. Les électrodes actives permettent l'oxydation sélective des composés organiques via la formation d'un oxyde métallique dont le degré d'oxydation du métal est plus élevé (MO<sub>x+1</sub>). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique RuO<sub>2</sub> ou IrO<sub>2</sub>. Par contre, pour les électrodes non actives, la formation d'oxyde métallique dont le degré d'oxydation est le plus élevé pour le métal n'est pas possible (cas des électrodes de types SnO<sub>2</sub> et PbO<sub>2</sub>). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés.

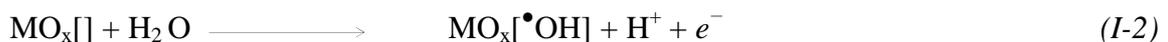
### 1.4.3 Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO<sub>x</sub>)

Le schéma réactionnel général, proposé par Comninellis [9], pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde (MO<sub>x</sub>) est représenté sur la figure 1.1. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.



**Figure I. 1 :** Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO<sub>x</sub>) [9]

Dans la première étape (1), H<sub>2</sub>O (ou OH) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

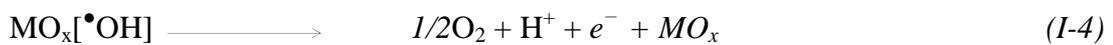


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur MO<sub>x+1</sub> :



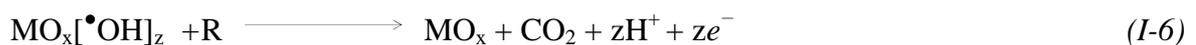
Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ( $\text{MO}_x[\bullet\text{OH}]$ ), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO).

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

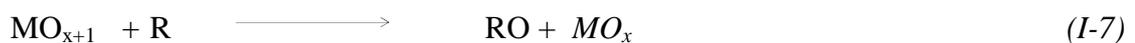


En présence de composés organiques par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

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



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



Selon ces mécanismes :

- La conversion de composés organiques (oxydation sélective) se produit sur les oxydes supérieurs ( $MO_{x+1}$ ). Les oxydes comme  $IrO_2$  ou  $RuO_2$ , qui présentent une grande concentration de vacances en oxygène dans leur réseau, forment aisément ces oxydes supérieurs. Avec ce type d'oxyde, il a été montré qu'une partie de l'oxygène dégagé à l'anode provenait en fait de l'oxygène présent dans le réseau de l'oxyde ( $MO_{x+1}$ ).
- Pour qu'il y ait combustion des composés organiques, la concentration en radicaux hydroxyles adsorbés sur l'anode doit être élevée. Les oxydes présentant peu de vacances en oxygène dans leur réseau, comme  $SnO_2$  et  $PbO_2$ , se sont révélés les plus actifs vu leur faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces oxydes présentent un degré d'oxydation du cation très élevé et/ou contiennent un excès d'oxygène dans le réseau, à la suite du dopage de l'oxyde avec un autre métal possédant un degré d'oxydation plus élevé.

D'après la littérature, le mécanisme de dégradation pourrait aussi être radicalaire. La production de radicaux hydroxyles conduit à une réaction homogène au sein de la solution électrolytique. Dans ce cas, des radicaux organiques produits comme intermédiaires lors de l'étape d'oxydation, diffuseraient vers la solution pour réagir avec l'oxygène ou d'autres molécules organiques. Comninellis [9] a proposé le schéma réactionnel suivant :

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



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



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



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

#### I.4.4 Nature des électrodes de travail

En général, pour atteindre l'oxydation de composés toxiques, il est essentiel de fixer des potentiels d'électrode suffisamment élevés. La limite supérieure sera fixée en fonction de la stabilité de l'anode et l'apparition des réactions secondaires telles que le dégagement d'oxygène, ce qui diminue le rendement en courant. Par conséquent, le matériau d'anode doit avoir une surtension élevée en oxygène pour la réaction de dégagement. Par exemple, le dioxyde de plomb, les oxydes métalliques et électrodes de bore dopé au diamant qui possèdent cette propriété, sont largement utilisés dans les oxydations à des potentiels élevés (POAs) [4].

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

### I.5 Les principaux procédés étudiés pour le traitement des effluents chargés en composés organiques bio-réfractaires

#### I.5.1 Photocatalyse

Au cours de ces dernières années la photocatalyse s'est révélée être une technique d'élimination des perturbateurs endocriniens relativement efficace. De nombreuses études ont également portées sur la dégradation photocatalytique de différentes familles de pesticides. Quelques études (liste non exhaustive) sont présentées.

Lhomme, 2006 [10] a suivi la dégradation photocatalytique de différentes familles de pesticides. L'étude a montré que des composés de la même famille urée substituée (isoproturon et chlortoluron) présentent des cinétiques de dégradation assez proches.

Les travaux de Parra et al., 2002 [11] sur la dégradation photocatalytique de 4 phénylurées ont permis d'observer une dégradation complète du chlortoluron ainsi qu'un taux de minéralisation important ( $\approx 80\%$ ).

Le métolachlore est un herbicide qui appartient à la famille des chloroacétamides, sa dégradation photocatalytique a été très étudiée ainsi que les intermédiaires formées (Konstantinou et Albanis, 2003[12]; Lhomme, 2006[10]). Dans les études citées ci-dessus une minéralisation très poussées  $>80\%$  était atteinte.

La dégradation par photocatalyse des composés appartenant à la famille des triazoles a été très peu étudiée. Parmi les études réalisées, se retrouvent les travaux de Calza et al., 2002[13] qui portent sur l'identification des sous produits de dégradation du tebuconazole sur du dioxyde de titane en suspension, irradié sous l'effet d'un rayonnement simulant la lumière solaire. Les molécules formées sont plus hydrophiles que la molécule de départ, ce qui laisse supposer qu'elles seront plus facilement éliminées par un traitement photocatalytique ultérieur. Parmi ces molécules, le Triazole, dérivé triazolique, a été identifié. Or, les travaux de Watanabe et al., 2005[14], ont montré qu'il est transformé en d'acide cyanurique qui fait partie des rares produits organiques à être récalcitrant à l'oxydation par des radicaux hydroxyles.

### **I.5.2 Oxydation électrochimique**

Basha et al. [8] ont étudié le traitement d'un effluent industriel chargé en polluants organiques non biodégradable par électro-oxydation en utilisant comme anode une électrode en titane recouverte de  $\text{RuO}_x\text{-IrO}_x\text{-TiO}_x$  et comme cathode de l'acier inoxydable. Pour une densité de courant égale à  $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  appliquée aux électrodes, les résultats montrent une diminution de la DCO (demande chimique en oxygène) de 79% en 7h.

Yahiaoui et al. [15] ont étudié la dégradation du phénol en utilisant comme anode une électrode  $\text{Pb/PbO}_2$ , les résultats montrent un taux d'abattement en DCO de 45 % sous les conditions optimales suivantes :

- Concentration initiale en phénol :  $189 \leq [\text{pOH}]_0 \leq 200 \text{ mg/L}$ ;
- Densité de courant :  $19.66 \leq i \leq 25 \text{ mA/cm}^2$ ;
- Vitesse d'agitation : 600 tr/min;
- Température de la solution électrolytique :  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **I.5.3 Le couplage des procédés POAs à un traitement biologique**

Dans le cadre du couplage d'un procédé oxydation avancée et d'un traitement biologique, le procédé POAs est en général choisi comme prétraitement pour améliorer la biodégradabilité de la solution contenant des composés bio- récalcitrants ou bio-inhibiteurs et pour diminuer la toxicité de ces derniers. Le traitement biologique peut faire intervenir des souches pures de microorganismes ou des boues activées. Durant ces dernières années, divers travaux ont été réalisés sur le traitement des effluents industriels (pharmaceutiques, agricoles, textiles) par couplage du procédé électrochimique au traitement biologique. Le tableau 1 résume les études les plus récentes sur le couplage de procédés.

**Tableau I-1 : Couplage de procédés électrochimiques et biologiques**

Auteurs	Molécules cible	Concentration	POA	Traitement biologique	Mesure de biodégradabilité	Ordre de traitement	efficacité
Yahiaoui et al. (2013) [16]	Tétracycline	100 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Boues Activées	DBO <sub>5</sub> /DCO	E-B	Taux Abattement COD>70 %
Yahiaoui et al. (2013)[17]	Colorant BY28	134 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Boues Activées	DBO <sub>5</sub> /DCO	E-B	Taux Abattement COD>90 %
Bascha et al., (2009) [8]	Effluents industriels chargés en composés nonbiodégradables	17 mg/L	Oxydation Ti/RuO <sub>x</sub> -IrO <sub>x</sub> -TiO <sub>x</sub>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Proteus Vulgaris</i>	Diminution de la DCO	E-B	++
Grafias <i>et al.</i> , (2010)[19]	Effluents d'industrie d'huile d'olive	DCO = 800 mg/L	Oxydation électrochimique DDB	<i>p-s australis</i>	Elimination de la DCO et de la couleur	E-B B-E	Elimination de 86 % de la DCO et 77 % de la couleur
Kim <i>et al.</i> , (2002)[20]	Effluents d'industrie textile		Oxydation électrochimique (après électrocoagulation)	Biofilm fluidisé (microbes isolés utilisés : <i>Aeromonas salmonicida</i> et <i>Pseudomonas vesicularis</i> )	DCO, solides en suspension, couleurs, oxygène dissous	C-B	++
Szpyrkovicz <i>et al.</i> , (2005)[21]	Effluents de tannerie		Oxydation électrochimique	Boues Activées	DCO, DBO, COT, azote total de Kjeldahl, chlorures et conductivité		
Ferrag-Siagh et al. (2013)[22]	Tétracycline	100 mg/L	<b>électro-Fenton</b>	Boues Activées	DBO <sub>5</sub> /DCO	E-B	Taux Abattement COD>70 %

Indicateurs de l'efficacité pour des études combinées d'oxydation :

efficacité élevée ; + +

E : Traitement électrochimique

B : Traitement biologique

## Références bibliographiques

- [1] M. I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, 2006. Advanced oxidation processes for the removal of organo phosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194, 166-175.
- [2] S. Chiron, A. R. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, 2000. Pesticide chemical oxidation: state of the art. *Water Research*, 34, 366-377.
- [3] T. Oppenländer, 2003. *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH.
- [4] I. Yahiaoui, *Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique*, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [5] A.M. Oturan, E. Brillas, 2007. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 1-18.
- [6] E. Guivarch, N. Oturan, A.M. Oturan, 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lette.*, 1, 165-168.
- [7] M. Panizza, G. Cerisola, 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *water Res.*, 43, 339-344.
- [8] C. A. Basha, E. Chithra, N. K. Sripriyalakshmi, 2009. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.*, 149, 25-34.
- [9] C. Comminellis, 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, 39, 1857-1862.
- [10] L. Lhomme, 2006. *Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles*, thèse Doctorat Université de Rennes 1, France.
- [11] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, 2002, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension., *Applied catalysis B: Environmental*, 36, 75-85.
- [12] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, 2003, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways., *Applied catalysis B: Environmental*, 42,319-335.
- [13] P. Calza, S. Baudino, R. Aigotti, C. Baiocchi, P. Branca, E. Pelizetti, 2002. Highperformance liquid chromatography/tandem mass spectrometric identification products of tebuconazole on titanium dioxide., *Journal of Mass Spectrometry*, 37, 566-576.

- [14] N. Watanabe, S. A. Horikoshi, H. Kawasaki-Hidaka, N. Serpone, 2005. Formation of refractory ring expanded triazine intermediates during the photocatalysed mineralization of the endocrine disruptor Amitrole and related triazole derivatives at UV- irradiated TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interfaces., *Environmental Science and Technology*, 39, 2320-2326.
- [15] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, 2012. Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, , DOI10.1002/ep.10572, 31, 515-523.
- [16] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 418–425.
- [17] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, Combination of an Electrochemical Pre-Treatment with a Biological oxidation for the Mineralization of Nonbiodegradable Organic Dyes: Basic Yellow 28 Dye. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, DOI 10.1002/ep.11774.
- [18] P. Grafias, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulou, 2010. Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process. *Wat. Res.*, 44, 2773–2780.
- [19] T.H. Kim, C. Park, J. Lee, E.B. Shin, S. Kim, 2002. Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation. *Water Res.*, 36, 3979–88.
- [20] L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul, R.N. Neti, S. Satyanarayan, 2005. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Res.*, 39, 1601–13.
- [21] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Ait-Amar, H. Djelala and A. Amrane, 2013. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J Chem Technol Biotechnol*, DOI 10.1002/jctb.3990.

## II.1 Présentation des plans d'expériences

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

## II.2 Principe

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

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

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

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

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

### II.3 Formules de codage

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

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

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

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

Avec :

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

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

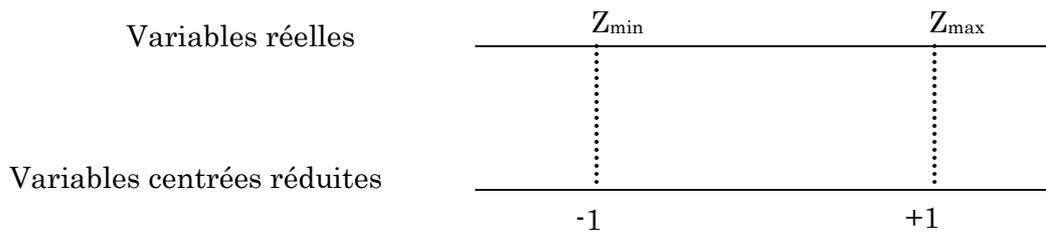
$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$  : Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$\Delta Z_j$  : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

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

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

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



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

## II.4 Modélisation par les plans d'expériences

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

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

$b_0$  : terme constant de l'équation de régression ;

$b_j$  : effets linéaires ;

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

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

Les coefficients de l'équation (2-4) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

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

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

$$\frac{\partial \phi}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial b_2} = 0, \dots \quad (II-5)$$

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

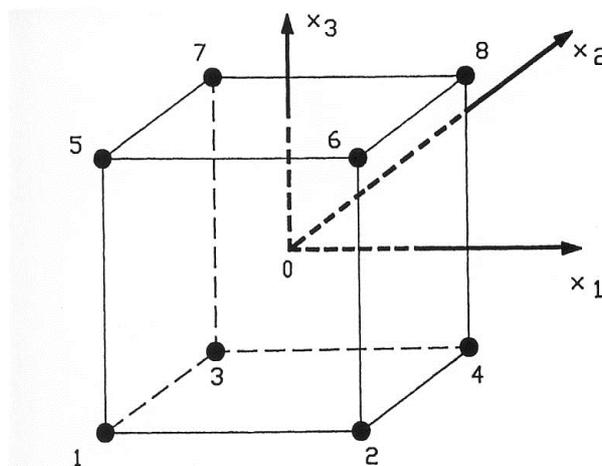
donc :

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

.....

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

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



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

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

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

#### II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle

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

$$[X]^T \cdot [X] = N[I] \tag{II- 6}$$

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

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

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

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

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

et celles des coefficients d'interaction par :

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

et  $j \neq u$

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

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

## II.4.1.2 Analyse statistique

### II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients

#### Cas où chaque essai est répété $m$ fois

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

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

Puis les variances de sondage :

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

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

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

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

- **Cas où l'essai au centre est répété  $n_0$  fois**

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

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

Avec  $f = (n_0 - 1)$  degrés de liberté et  $\bar{y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

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

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

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

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

Pour ce faire, on calcule le rapport :

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

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

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

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de  $t_\alpha(f)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  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  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

#### II.4.1.3 Validation du modèle

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

##### a) Recherche de biais du modèle

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle

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

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

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

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

Avec :

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

Si  $F$  est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = \ell - 1$  et  $f_2 = N - \ell$ , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur  $y$  et l'équation est adéquate.

**c) Coefficient de détermination**

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

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

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

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

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

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

#### **d) Analyse des résidus**

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

#### **II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses**

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

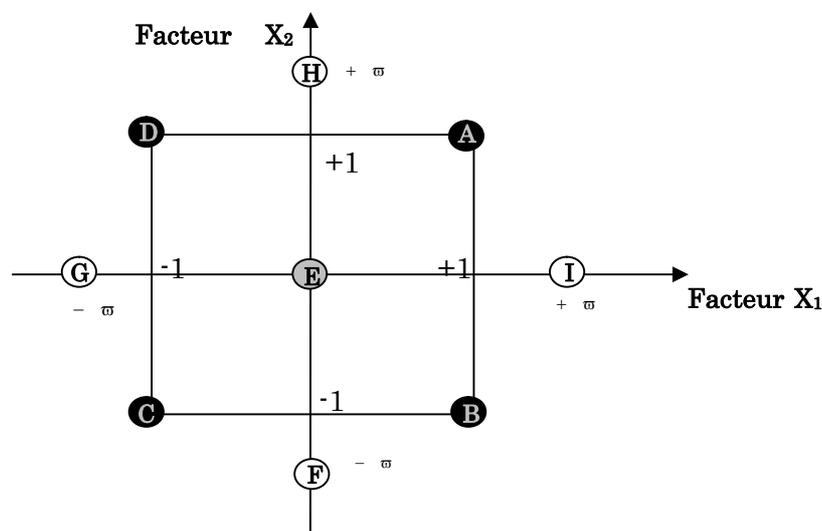
construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [20].

### II.4.2.1 Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [15,20-22]. La figure (2.3) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

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

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



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

#### II.4.2.1.1 Propriétés des plans composites mathématique postulé

#### Modèle

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

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

• **La matrice de calcul**

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

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

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

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

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

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

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

### Critères d'optimalité

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

### Critère d'isovariance par rotation

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

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

### 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  $\varpi$  choisi satisfait la condition suivante :

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

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 (2-2) regroupe les valeurs de  $\varpi$  et de  $n_0$  en fonction des différents critères d'optimalité.

**Tableau II-2 :** Valeurs de  $\bar{\omega}$  et de  $n_0$  selon les propriétés recherchées pour le plan composite [2,15]

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

$N_f$ : Nombre d'essais du plan factoriel

$N_e$ : Nombre d'essais en étoiles

$N_0$ : Nombre d'essais au centre du domaine

k: Nombre de facteurs

### Références bibliographiques

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

- [13] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, 2010. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arab. J. Chem., 3, 187-190.
- [14]: D. Benoit, Y.Taubier, S. Germain. Plans d'expériences, construction et analyse Technique et Documentation. Ed. Lavoisier, Paris, 1994.
- [15] P. Ozil. Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI. E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG-1997
- [16] P. Ozil, J.P. Caire. Initiation aux plans d'expériences. Ed. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [17] H. Simard. Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles. Thèse de Magister, Université de Montréal, 1996.
- [18] S. Adjabi. Méthodes statistiques de la prévision. Ed. LAMOS université Bejaia.
- [19] J. Goupy. Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 80, 156 – 166, 2006 .
- [20] J. Goupy. Plans d'expériences pour surfaces de réponse » Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [21] : J. Goupy, 2005. What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?. Analytica Chimica Acta, 544, 184–190.
- [22] : W. Djoudi. Modélisation et Optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique. Mémoire de Magister université de Bejaia, 2006.
- [23] S. Vivier. Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrochimiques modélisés par les éléments finis. Thèse de Doctorat, université de Lille, 2002, France.

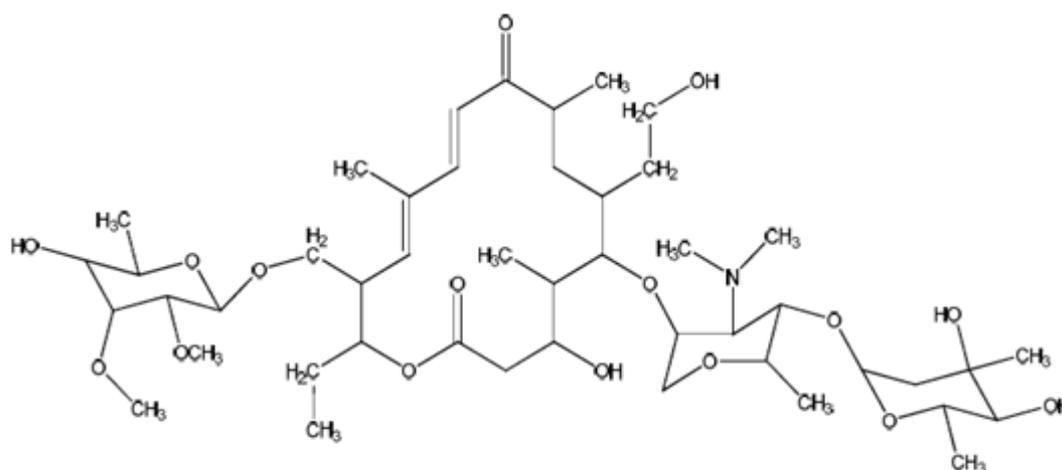
## Matériels et méthodes

### III.1 La molécule étudiée

La tylosine, l'antibiotique étudié dans le présent travail, est présenté sous forme solide, en poudre blanche et est fourni par Sigma Aldrich, avec 100 % de pureté. Les caractéristiques et la structure chimique de la tylosine sont rassemblées dans le tableau (III-1) et la figure III.1.

**Tableau III-1** : Caractéristiques chimiques de la tylosine.

Nom commercial	$\lambda_{\max}$ (nm)	Pureté %	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Provenance
Tylosine	290	100 %	480.90	Sigma Aldrich



**Figure III.1** : Structure chimique de la Tylosine

## III.2 Matériels relatifs au traitement électrochimique

### III.2.1 Dispositif électrochimique

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

- d'une électrode de travail poreuse en feutre de carbone (65 ×30 ×10 mm) fourni par la société Carbone Lorraine;
- d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS);
- d'une contre-électrodes en cylindre de carbone graphite (papyex Carbone Lorraine);
- Ces électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanosta de type PZG301.

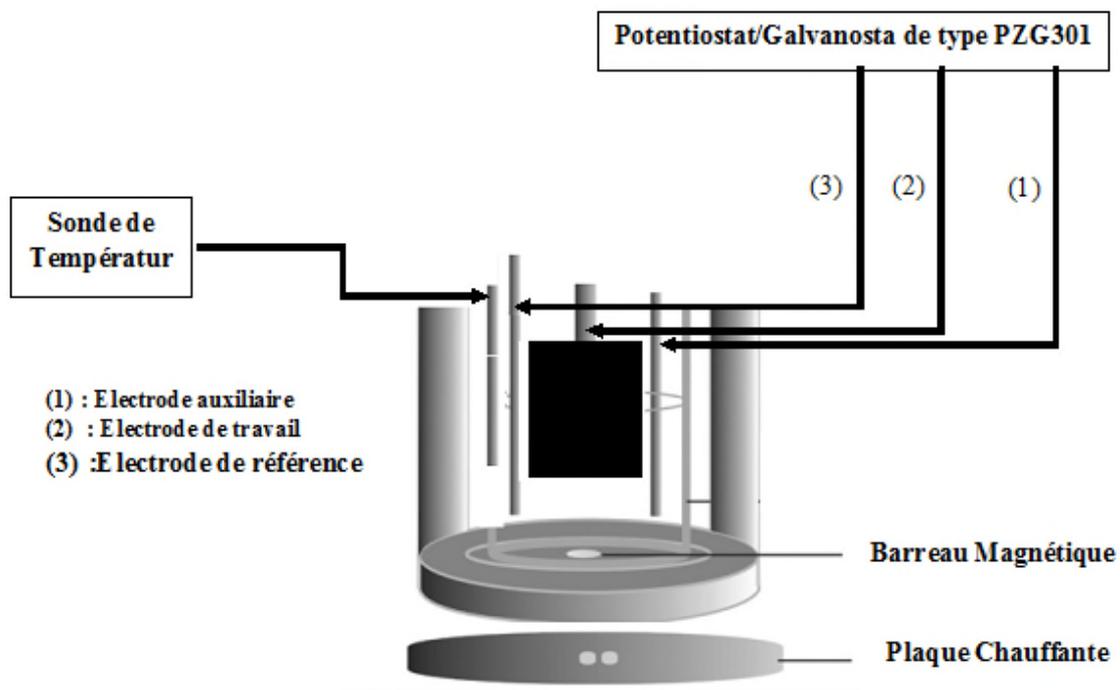
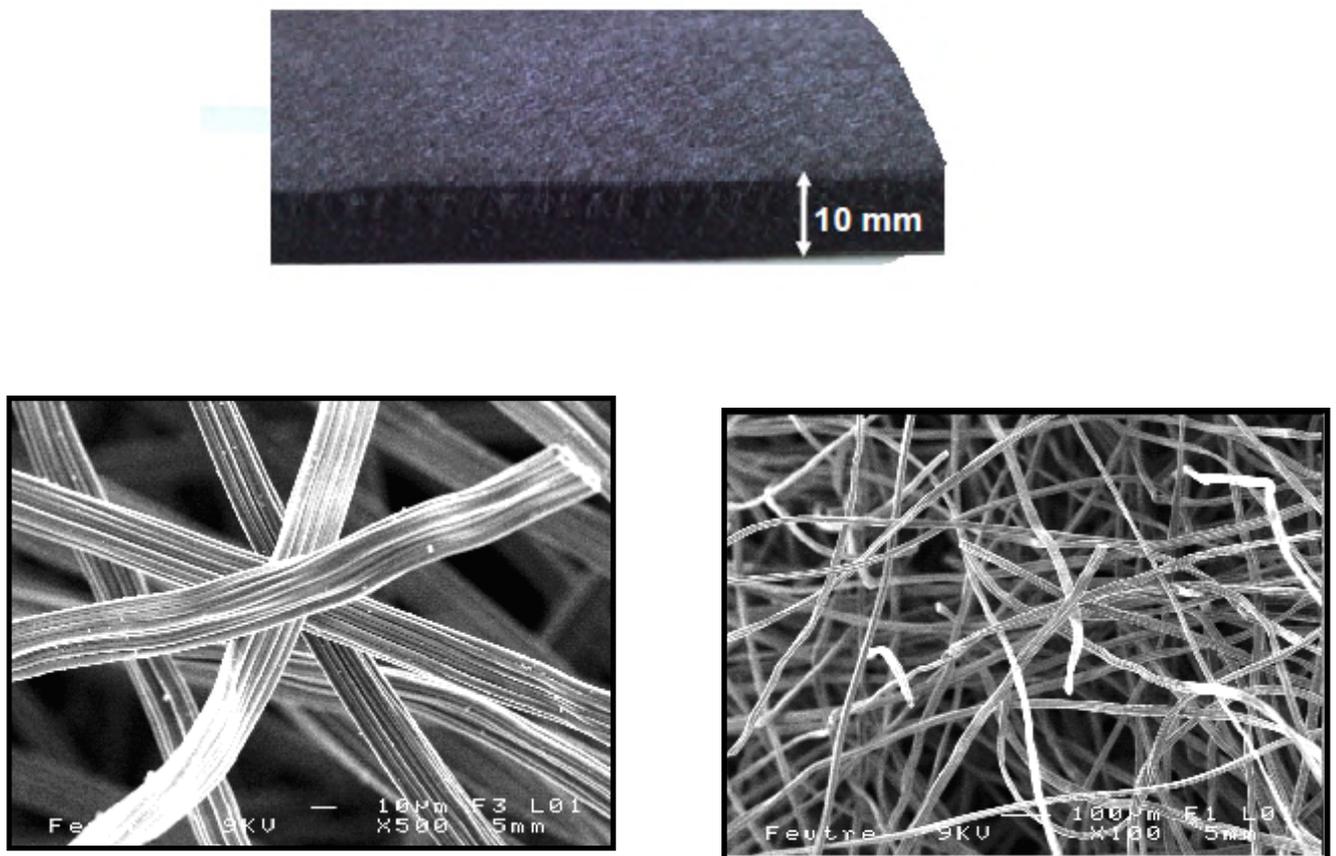


Figure III.2 : Dispositif électrochimique

### III.3 Electrode de travail

Les électrodes de carbone et de graphite ont de grandes surfaces et sont peu onéreuses. Elles sont largement utilisées pour l'élimination de composés organiques dans les réacteurs électrochimiques.

Le feutre de graphite possède une densité de  $0,088\text{g/cm}^3$ , avec une teneur en carbone de 99,9% et une surface spécifique de  $0,7\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le feutre de graphite est présenté en figure III.3.



**Figure III.3 :** Feutre de carbone et micrographie MEB de feutre de carbone

### III.4 Méthodes analytiques

#### III.4.1 Analyse et quantification de la tylosine

Les échantillons prélevés au cours de l'électrolyse après avoir été filtrés; ont été analysés par spectroscopie UV-visible (type SAFAS 2000 Monaco) à la longueur d'ondes 290 nm. L'évolution de la concentration de la solution au cours du traitement électrochimique est déterminée à l'aide de la courbe de calibration (figures III.4) construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer-Lambert.

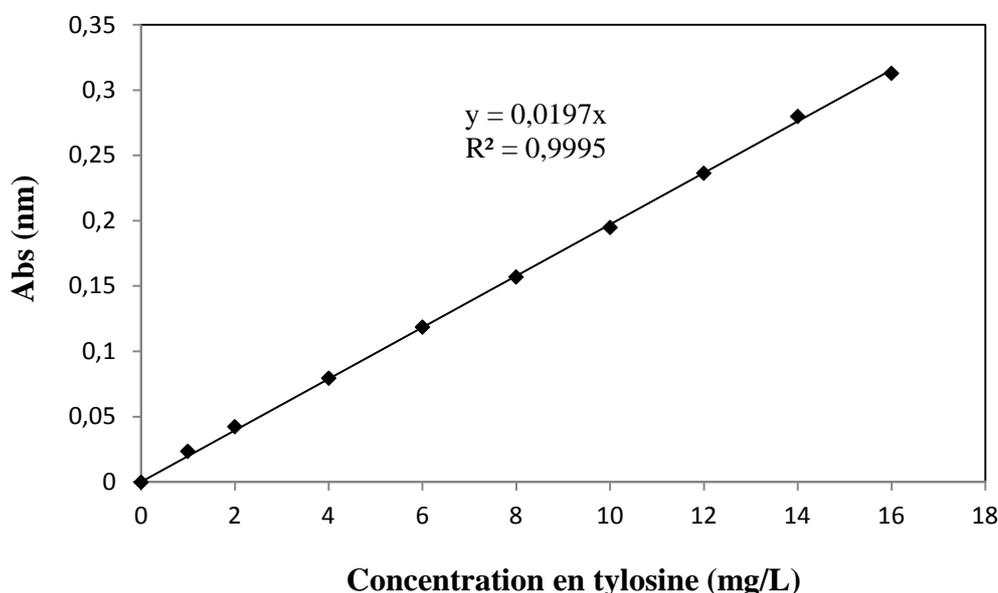


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de la tylosine

#### III.4.2 Mesure de la DCO

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

95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. Les échantillons ont été prélevés après un lavage à chaud de l'électrode de travail et ils sont filtrés avant l'analyse avec des filtres seringue (Satorius Stedim biotech GmbH, Germany) de 0.45  $\mu\text{m}$  et avec 0.20  $\mu\text{m}$  (Water corporation 25 mm GHP, USA).

## Étude cinétique

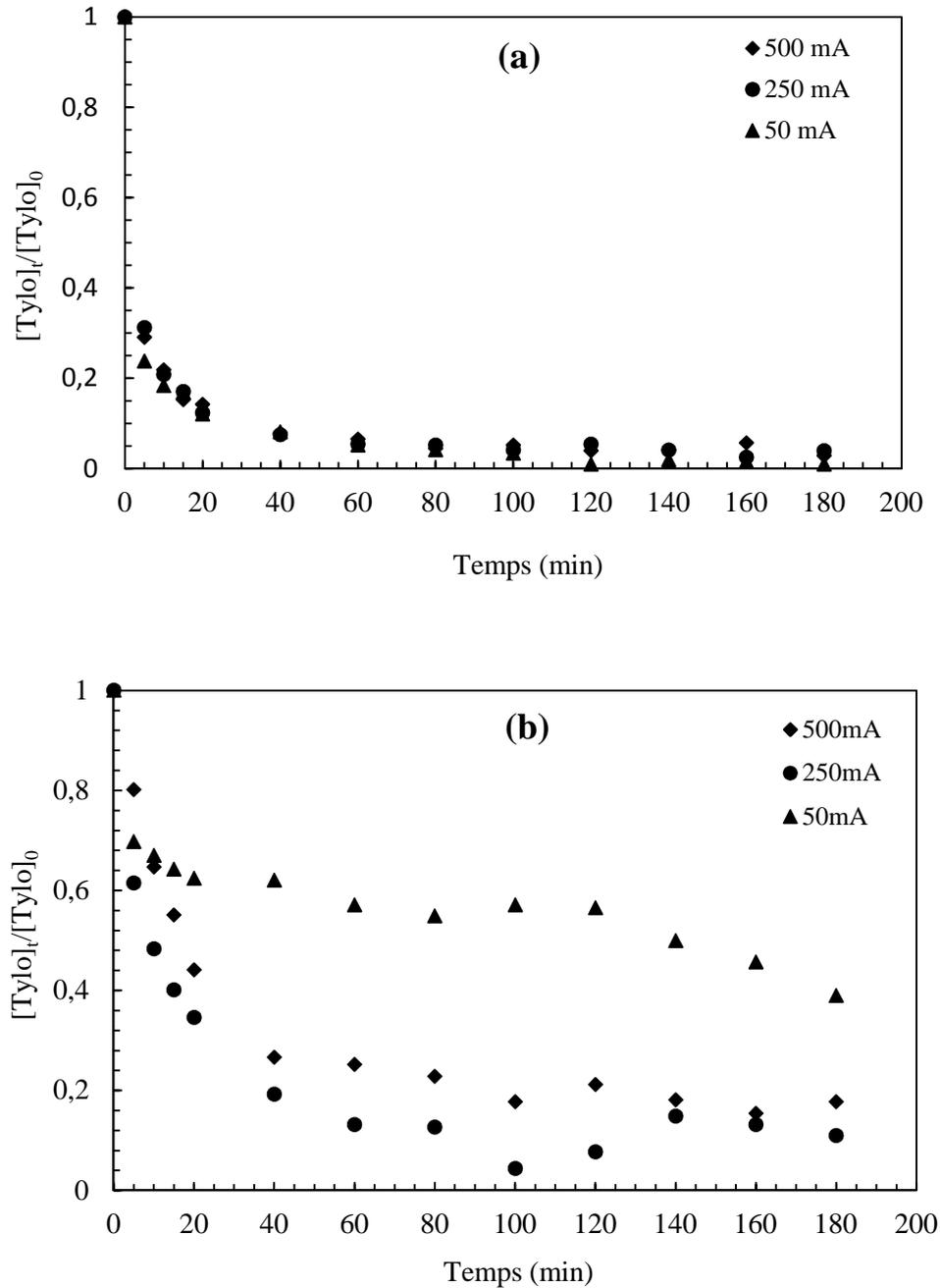
Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats liés aux expériences réalisées afin de sélectionner les paramètres opératoires ayant une influence sur le taux de dégradation par oxydation électrochimique de la tylosine sur l'électrode en feutre de carbone.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la modélisation et l'optimisation des paramètres opératoires (temps d'électrolyse, courant et la concentration initiale en tylosine) ayant une influence sur le taux d'abatement de la demande chimique en oxygène (DCO) suite à la dégradation de la tylosine par oxydation électrochimique.

### IV.1 Influence des paramètres opératoires sur le taux de dégradation de la tylosine

#### IV.1.1 Influence de l'intensité du courant sur le taux de dégradation

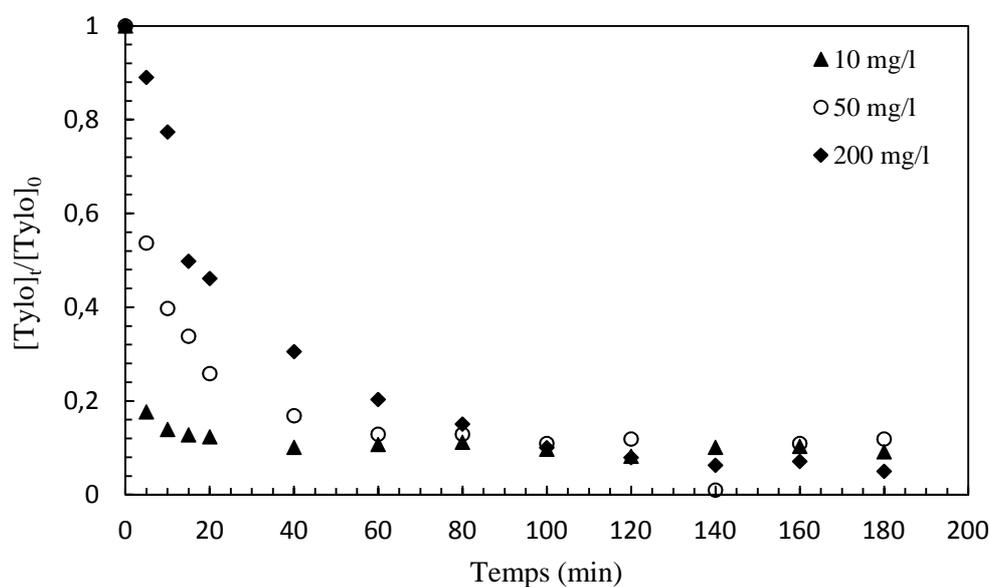
Les quantités des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  générés par l'oxydation électrochimique dépendent des paramètres expérimentaux, notamment l'intensité du courant appliqué. Des solutions aqueuses de 50 mg/L et 100 mg/L de tylosine ont été électrolysées sous des intensités de courant 50 mA, 250 mA et 500 mA. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.1. Les résultats expérimentaux obtenus révèlent que l'augmentation de l'intensité du courant de 50 mA à 500 mA n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation de la tylosine pour les faibles concentrations par contre, l'effet de ce paramètre est très important pour des concentrations initiales élevées (100 mg/L) ; le meilleur taux de dégradation est obtenu à 250 mA. La diminution du taux de dégradation à 500 mA peut être expliquée d'une part par l'accélération de réactions parasites et d'autre part par la détérioration de l'électrode (corrosion du feutre de carbone).



**Figure IV.1:** Influence de l'intensité de courant sur la dégradation de la tylosine  
**Conditions:** (a):  $[Tylo]_0 = 50$  mg/L ,  $\omega = 360$  tr/min, pH =2 ; T=20 °C  
 (b):  $[Tylo]_0 = 100$  mg/L ,  $\omega = 360$  tr/min, pH =2 ; T=20 °C

### IV.1.2 Influence de la concentration initiale en tylosine sur le taux de dégradation

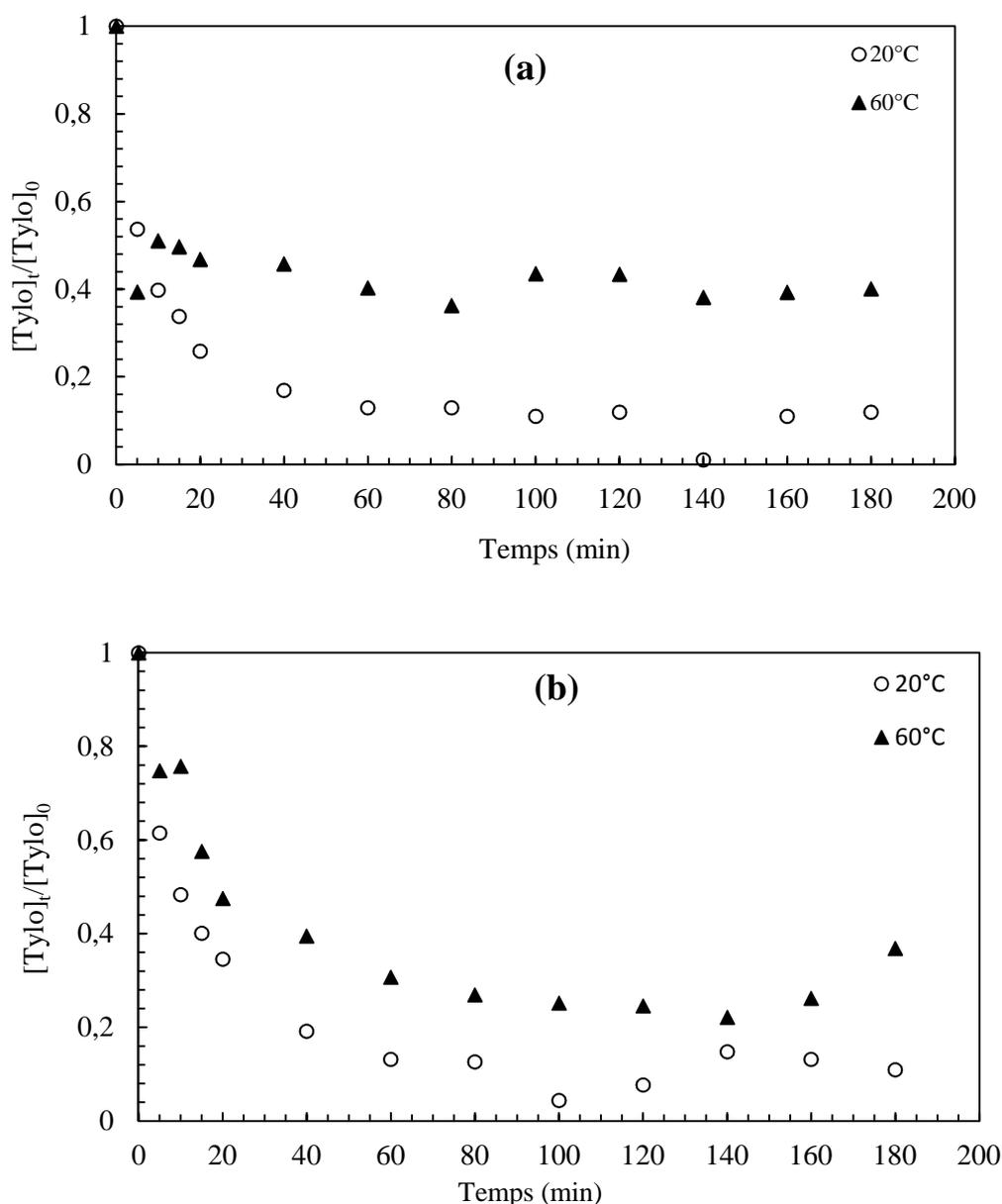
Les courbes cinétiques (Figure IV.2) obtenues en portant  $[\text{Tylo}]_t/[\text{Tylo}]_0$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en tylosine montrent que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène est attribué d'une part, à la saturation de la surface de l'électrode de travail par les molécules cibles et d'autre part, il peut s'expliquer par la forte concurrence entre la molécule cible et les sous-produits formés lors du traitement électrochimique pour la consommation des groupements hydroxyles.



**Figure IV.2:** Influence de la concentration en tylosine sur le taux de dégradation  
**Conditions:**  $I=250$  mA,  $\text{pH}=2$ ,  $\omega = 360$  tr/min,  $T=20^\circ\text{C}$

### IV.1. 3 Influence de la température sur le taux de dégradation

Il apparait d'après les résultats expérimentaux obtenus sur la figure IV.3 que la température de la solution électrolytique est inversement proportionnelle au taux de dégradation quelle que soit la concentration initiale en tylosine. En effet, en variant la température de 20°C à 60 °C, pour une concentration initiale de 50 mg/L et 100 mg/L le taux de dégradation passe respectivement de 88 % à 60 % et de 87% à 70%. C'est pour cette raison qu'un test d'adsorption de la tylosine sur le feutre de carbone a été effectué.

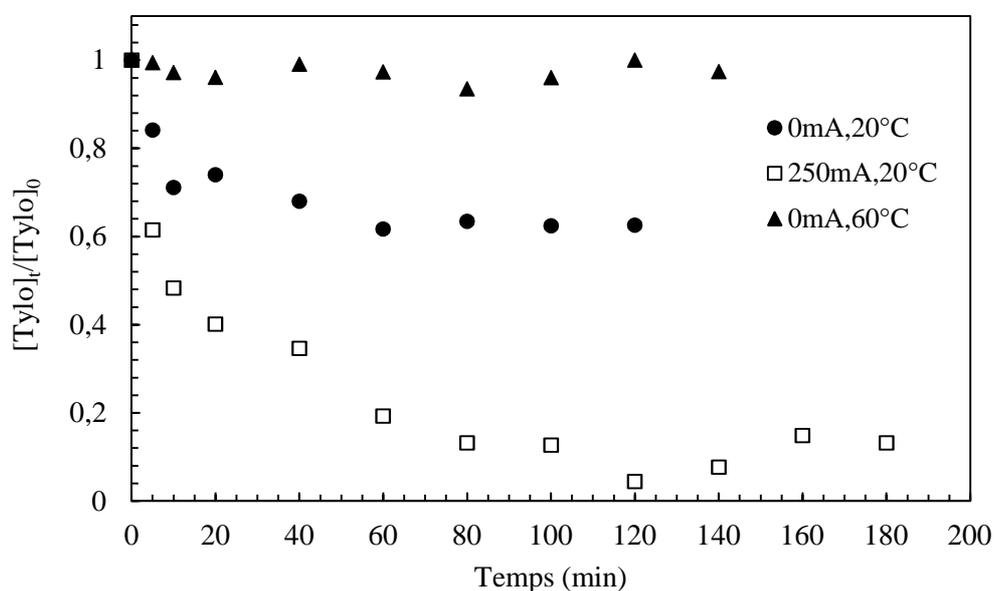


**Figure IV.3:** Influence de la température sur le taux de dégradation

**Conditions:** (a):  $[Tylo]_0 = 50$  mg/L ,  $\omega = 360$  tr/min, pH =2 ; I=250 mA

(b):  $[Tylo]_0 = 100$  mg/L ,  $\omega = 360$  tr/min, pH =2 ; I=250 mA

D'après la figure IV.4 on constate que la tylosine s'adsorbe sur l'électrode en feutre de carbone; un taux de 40% a été enregistré avec une température de 20°C. Afin de vérifier la nature de cette adsorption un test a été réalisé à 60°C; d'après les résultats de ce test présenté sur la figure IV.4, nous concluons d'une part qu'il s'agit bien d'une adsorption physique et d'autre part l'oxydation électrochimique conduit à la dégradation de la tylosine adsorbée et non adsorbée par le feutre de carbone (Figure IV.4).



**Figure IV.4:** Adsorption de la tylosine sur le feutre du carbone

**Conditions:**  $[Tylo]_0 = 100 \text{ mg/L}$  ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$  ,  $\text{pH} = 2$

## Partie B/Modélisation et Optimisation

Après l'étude cinétique qui nous a permis de choisir les paramètres ayant une influence sur l'oxydation électrochimique de la tylosine et de délimiter les intervalles de variation de chacun d'eux. Ces paramètres sont au nombre de trois : le temps d'électrolyse ( $t_{\text{électro}}$ ), l'intensité du courant ( $I$ ) et la concentration initiale en tylosine ( $[Tylo]_0$ ).

Ce sont ces paramètres qui seront étudiés pour construire le modèle du second degré permettant de modéliser et d'optimiser le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) suite à la dégradation de la tylosine par oxydation électrochimique sur le feutre du carbone.

### IV.2 Modélisation

#### IV.2.1 Plan d'expérimentation

Les niveaux des facteurs et leurs correspondances en variables centrées réduites ainsi que l'ensemble des expériences réalisées, sont données respectivement dans les tableaux IV-1 et IV-2, IV-3 et IV-4. Les paramètres suivants gardent une valeur fixe tout le long des essais: la vitesse d'agitation ( $\omega = 360$  tr/min), pH de la solution électrolytique (pH=2) et la température de la solution électrolysée ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**Tableau IV-1** : valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas		Point central	Niveau haut	
		-1,68	-1		1	1,68
$t_{\text{électro}}$ (min)	$x_1$	120	168,58	240	311,42	360
$I$ (mA)	$x_2$	50	90,48	150	209,52	250
$[Tylo]_0$ (mg/L)	$x_3$	10	18,1	30	41,9	50

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

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

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

Avec :

$[DCO]_0$  : la demande chimique en oxygène initiale;

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

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

#### IV.2.2 Elaboration du modèle de deuxième degré

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

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2$$

Pour élaborer le modèle de second degré, on réalise les essais du plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^{k=3}$ ), les essais au centre du domaine d'étude et on réalise les expériences complémentaires en étoile ( $2k$ ).

Les trois matrices des expériences du plan du second degré sont représentées dans les tableaux ci-dessous

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

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)	$\hat{y}$ (%)	$e_i$ (%)
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$			
1	168,58	90,48	18,1	+1	-1	-1	-1	26,18	26,15	-0,03
2	168,58	90,48	41,9	+1	-1	-1	+1	33,78	24,30	-9,48
3	168,58	209,52	18,1	+1	-1	+1	-1	38,18	31,12	-7,06
4	168,58	209,52	41,9	+1	-1	+1	+1	54,05	48,56	-5,49
5	311,42	90,48	18,1	+1	+1	-1	-1	56,36	50,93	-5,43
6	311,42	90,48	41,9	+1	+1	-1	+1	37,36	33,49	-3,87
7	311,42	209,52	18,1	+1	+1	+1	-1	45,45	44,01	-1,44
8	311,42	209,52	41,9	+1	+1	+1	+1	56,75	45,86	-10,89

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

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)	ŷ (%)	ei(%)
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>			
1	240	150	30	1	0	0	0	44,31	38,05	-6,26
2	240	150	30	1	0	0	0	37,75	38,05	0,3
3	240	150	30	1	0	0	0	37,75	38,05	0,3
4	240	150	30	1	0	0	0	35,31	38,05	2,74
5	240	150	30	1	0	0	0	42,00	38,05	-3,95
6	240	150	30	1	0	0	0	36,75	38,05	1,3
7	240	150	30	1	0	0	0	35,00	38,05	3,05
8	240	150	30	1	0	0	0	37,00	38,05	1,05

**Tableau IV-4 :** Matrice des essais en étoile (2 k)

N°	Variables réelles			Variables codées				y(%)	ŷ (%)	ei(%)
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>			
1	360	150	30	1	-1,68	0	0	28,06	28,78	0,72
2	120	150	30	1	1,68	0	0	46,87	47,33	0,46
3	240	250	30	1	0	-1,68	0	28,12	30,77	2,65
4	240	50	30	1	0	1,68	0	39,06	45,33	6,27
5	240	150	10	1	0	0	-1,68	39,06	38,05	-1,01
6	240	150	50	1	0	0	1,68	38,08	38,05	-0,03

#### IV.2.2.1 Calcul des coefficients du modèle

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

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

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau (IV-5).

**Tableau IV-5 :** Coefficients du modèle

Terme constant		Effets linéaires		
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	
38,05	5,52	4,33	1.04	
Effets d'interaction				
b <sub>12</sub>	b <sub>13</sub>		b <sub>23</sub>	
-2,97	-3,89		4,82	
effets quadratiques				
b <sub>11</sub>	b <sub>22</sub>		b <sub>33</sub>	
1.21	-0.17		1.60	

### IV.2.2.2 Analyse statistique de l'équation de régression

➤ **Vérification de la signification des coefficients**

La valeur de la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2 = 9,00$ . Pour déterminer la variance résiduelle du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $[X^T.X]^{-1}$  par cette variance :  $S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2$

Pour tester la signification des différents coefficients de notre modèle nous avons calculé les valeurs de  $t_j$  du test de Student sont rassemblées dans le tableau (IV-6).

**Tableau IV-6 : valeurs de  $t_j$**

Terme constant		Effets linéaires			
$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$		
35,90	6,79	5,33	1,27		
Effets d'interactions					
$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{11}$	$t_{22}$	$t_{33}$
2,80	3,67	4,54	1,57	0,21	2,09

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0.05$  et le nombre de degré de liberté  $f_1 = (n_0 - 1) = 7$ , la valeur tabulée du test de Student  $t_{\alpha=0.05} (7) = 2.37$ . Comme les valeurs de  $t_3$ ,  $t_{11}$ ,  $t_{22}$  et  $t_{33}$  sont inférieures à  $t_{\alpha=0.05} (7) = 2.37$ , les coefficients  $b_3$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  et  $b_{33}$  sont donc non significatifs et par conséquent éliminés de l'équation de régression.

➤ **Test de validation de l'équation de régression**

**a) Recherche de biais**

La valeur calculée de la variance résiduelle pour  $N = 22$  et  $\ell = 6$  est de l'ordre de 28,59. Ce qui conduit à:

$$F = : S_{res}^2 / S_{rep}^2 = 28.59 / 9 = 3,17.$$

La valeur tabulée du test de Fisher Snedecor pour le niveau de signification  $\alpha = 0.05$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = (N - \ell) = 16$  et  $f_2 = (n_0 - 1) = 7$  varie entre 3.51 et 3.44. Cette valeur étant supérieure à la valeur calculée, le modèle est alors considéré sans biais.

### b) Test de signification de la régression

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0.05$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = (\ell - 1) = 5$  et  $f_2 = (N - \ell) = 16$ , les valeurs du test de Fisher calculées et tabulées sont respectivement 7,75 et 2,85. La valeur de F calculée étant supérieure à celle tabulée, l'équation de régression est adéquate et le modèle est validé à 95%. L'équation retenue pour le modèle s'écrit donc :

$$\hat{y} = 38.06 + 5.52 x_1 + 4.33 x_2 - 2.97 x_1 x_2 - 3.90 x_1 x_3 + 4.82 x_2 x_3$$

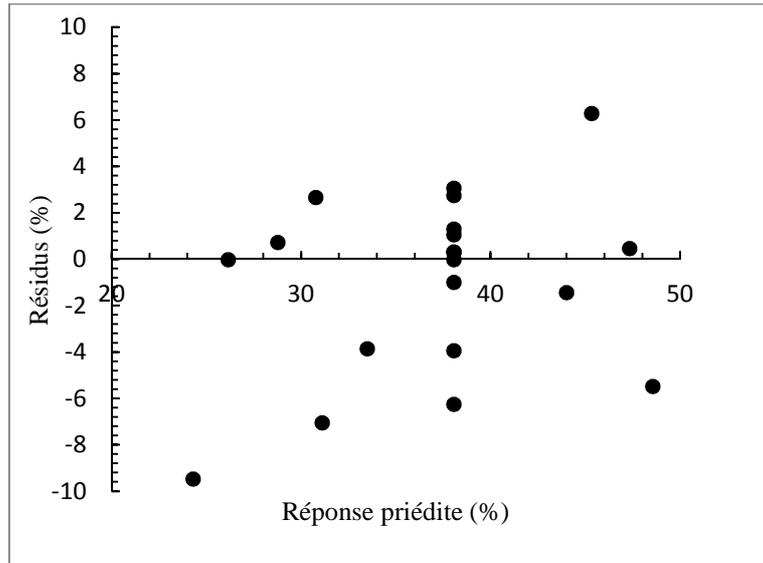
## IV.2.3 Validation du modèle

### IV.2.3.1 Validation du modèle au centre du domaine

On compare la valeur du taux d'abatement de la DCO calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude  $\hat{y}(0, 0, 0) = 38.05\%$  à la moyenne des 8 expériences au centre, soit  $\bar{y}_0 = 38.23\%$ . L'écart absolu entre ces deux valeurs étant de l'ordre de 0.18% donc inférieur à 5%. Ceci confirme parallèlement aux tests statistiques de validation précédant, que le modèle linéaire du 2<sup>ème</sup> degré, simule bien le procédé pour le niveau de signification choisi.

### IV.2.3.2 Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle du second degré peut être faite par une analyse des résidus. La moyenne des résidus est égale à -1,63



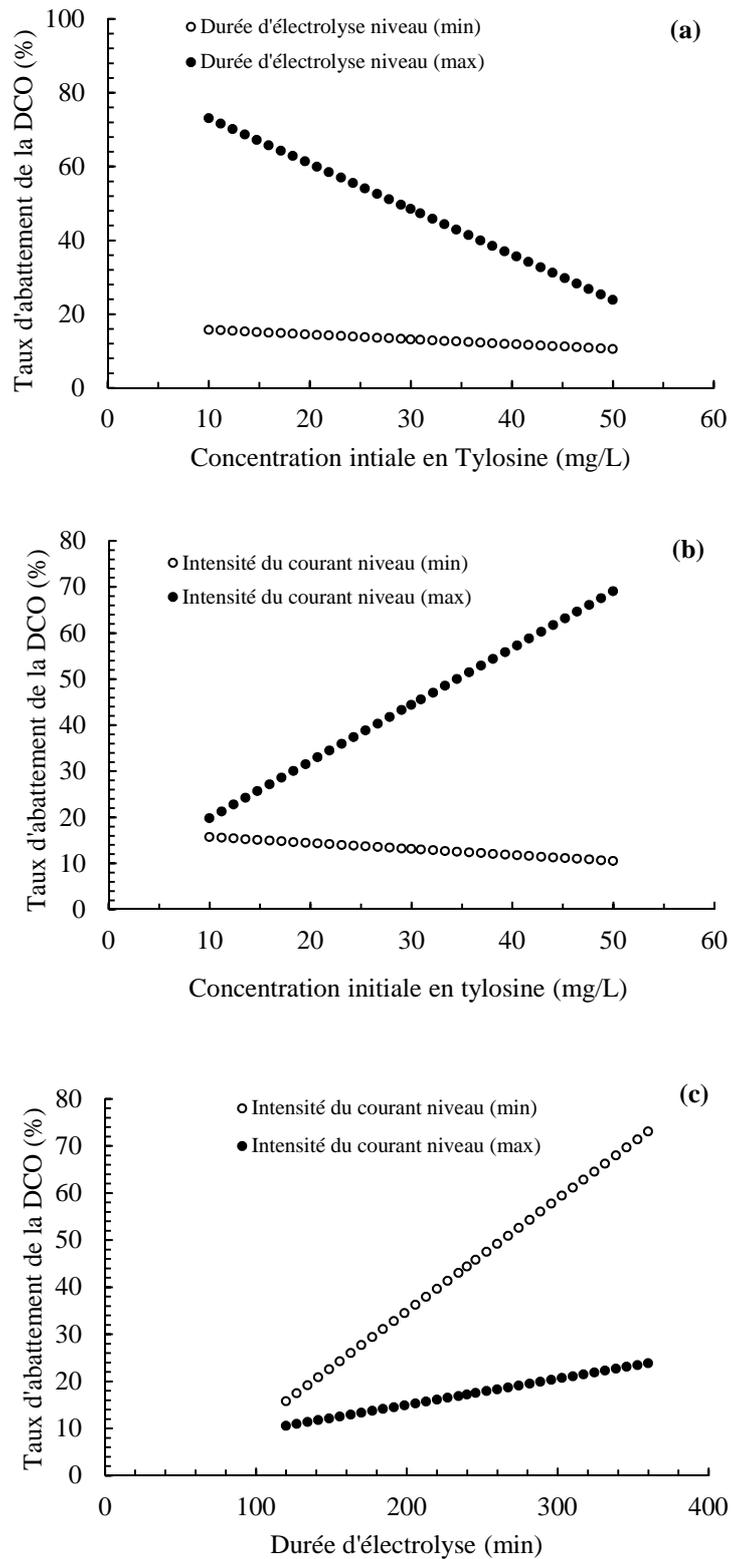
**Figure IV.5** : diagramme des résidus

La moyenne des résidus et le diagramme ci-dessus ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs  $\hat{y}$  et les résidus, car la moyenne des résidus est proche de zéro et les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi. En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de dégradation de la tylosine par oxydation électrochimique sur feutre de carbone ; il sera donc exploité pour l'optimisation du taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO).

#### IV.2.4 Analyse du modèle

L'analyse du modèle établi précédemment nous indique que les paramètres les plus influant sur le taux d'abattement de la DCO sont la durée de l'électrolyse avec un effet de +5.52, l'intensité du courant (+ 4.33). La concentration initiale en tylosine n'a pas d'influence directe sur le taux d'abattement de DCO mais son influence se manifeste sous forme d'interaction avec durée de l'électrolyse et l'intensité du courant. L'analyse de ces interactions (durée de l'électrolyse-concentration initiale en tylosine et intensité du courant-concentration initiale en tylosine) nous permis de constater que ces deux interactions sont forte mais en dehors du domaine d'étude (Figure IV.6).

D'après la figure IV.6 ; l'interaction entre durée de l'électrolyse- intensité du courant est aussi forte mais toujours en dehors du domaine d'étude.



**Figure IV.6** Courbes d'interactions

**(a)** : Concentration initiale en tylosine-Intensité du courant

**(b)** : Concentration initiale en tylosine-Durée d'électrolyse

**(c)** : Durée d'électrolyse- Intensité du courant

### IV.3 Optimisation

À partir du modèle précédemment établi (plan de 2<sup>ème</sup> degré), la recherche du point optimum peut se faire par le tracé des courbes iso-réponses et surfaces de réponse.

Les courbes iso-réponses présentent un double avantage. Généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, en plus du repérage visuel de la région du domaine expérimental où la réponse est maximale, de connaître les différentes combinaisons des facteurs opératoires permettant de conduire à une réponse désirée.

#### IV.3.1 Surface de réponse et courbes iso réponses

- Nous avons représenté à l'aide du logiciel STATISTICA le taux d'abattement en DCO dans le plan temps d'électrolyse ( $x_1$ ) et intensité du courant ( $x_2$ ) (Figure IV.2) en fixant le pH=2, T=20°C,  $\omega = 360$ tr/min et une concentration initiale en Tylosine de 33,09 mg/L. la surface de réponse et la courbe iso-réponse donnent un taux d'abattement de maximal de  $\approx 54\%$  dans le domaine suivant:

$$340 \text{ min} \leq t \leq 360 \text{ min}$$

$$50 \text{ mA} \leq I \leq 94.65 \text{ mA}$$

$$[\text{Tylo}]_0 = 33,09 \text{ mg/L}$$

- Nous avons également tracé les mêmes courbe dans le plan Durée d'électrolyse ( $x_1$ ) et concentration initiale en Tylosine( $x_2$ ) en fixant le pH=2, T=20°C,  $\omega = 360$  tr/min. Ces courbes indiquent qu'un taux d'abattement en DCO de plus de  $\approx 62 \%$  (FigureIV.3) est atteint avec la combinaison suivante :

$$120 \text{ min} \leq t \leq 170.71 \text{ min}$$

$$46.66 \text{ mg/L} \leq [\text{Tylo}]_0 \leq 50 \text{ mg/L}$$

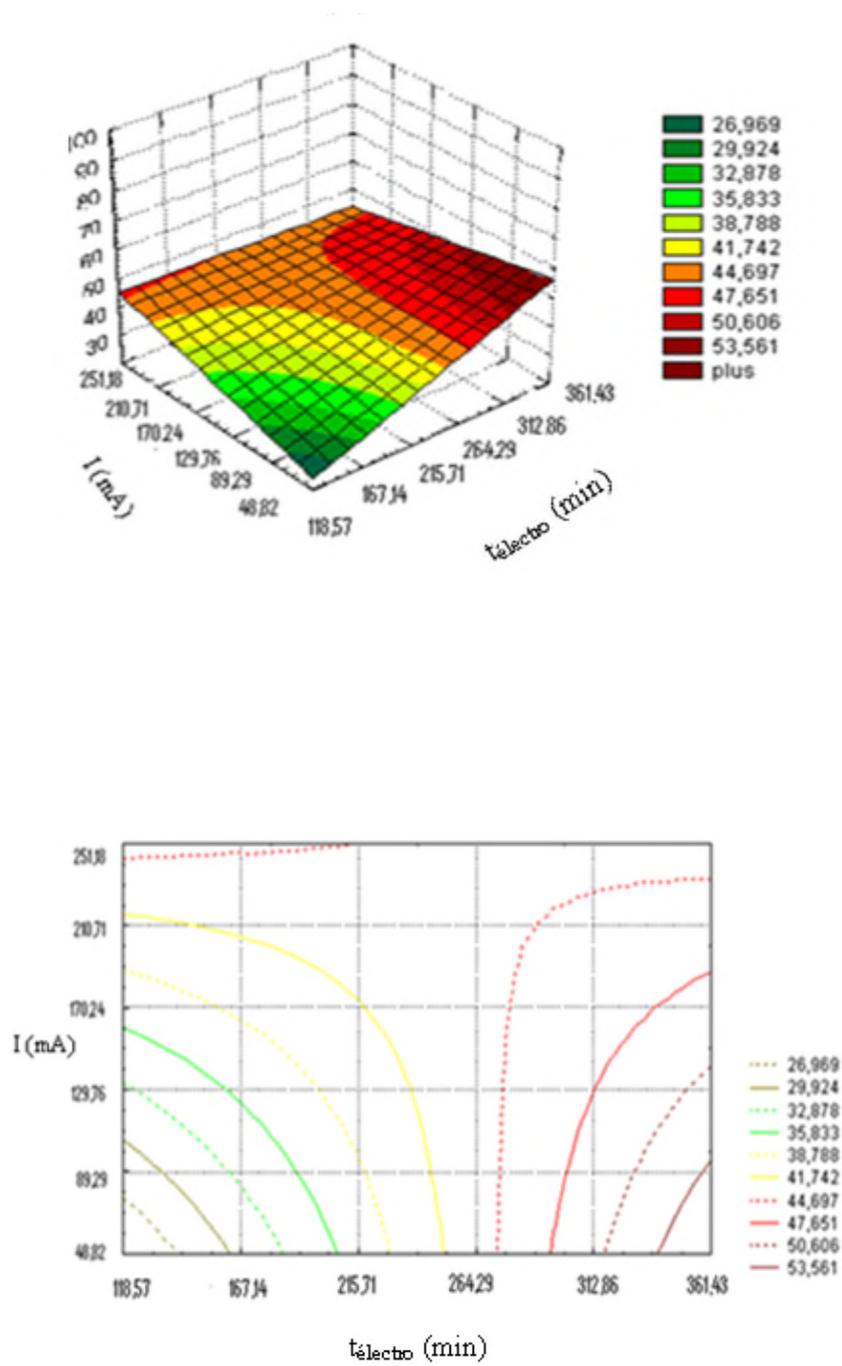
$$I = 240 \text{ mA}$$

- La figure IV-4 correspond à la courbe de surface de réponse et iso-réponses dans le plan intensité du courant ( $x_1$ ) et concentration initiale en tylosine ( $x_3$ ) en fixant le pH=2, T=20°C,  $\omega = 360$ tr/min. Un taux d'abattement de DCO de  $\approx 69 \%$  est obtenu dans les conditions suivantes :

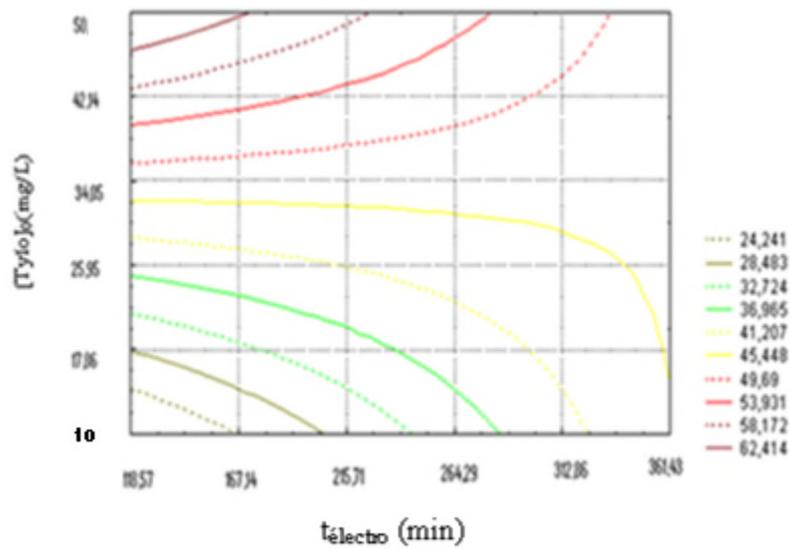
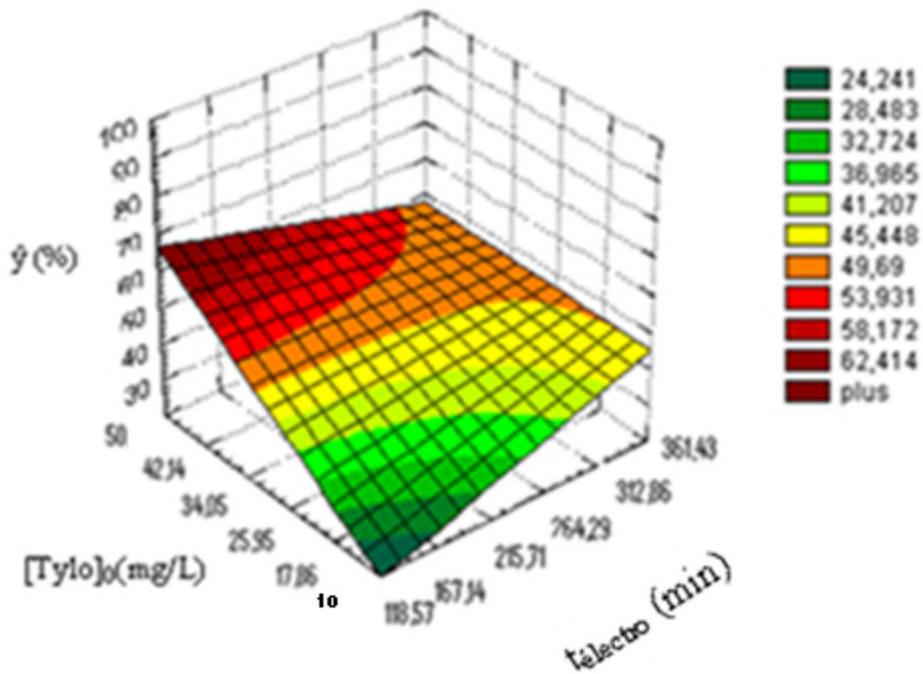
$$50 \text{ mA} \leq I \leq 78.58 \text{ mA}$$

$$10 \text{ mg/L} \leq [\text{Tylo}]_0 \leq 14.53 \text{ mg/L}$$

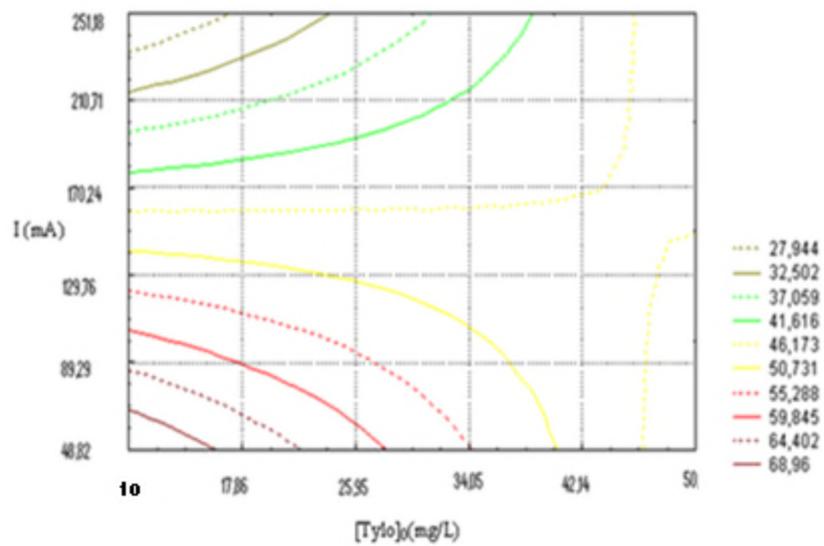
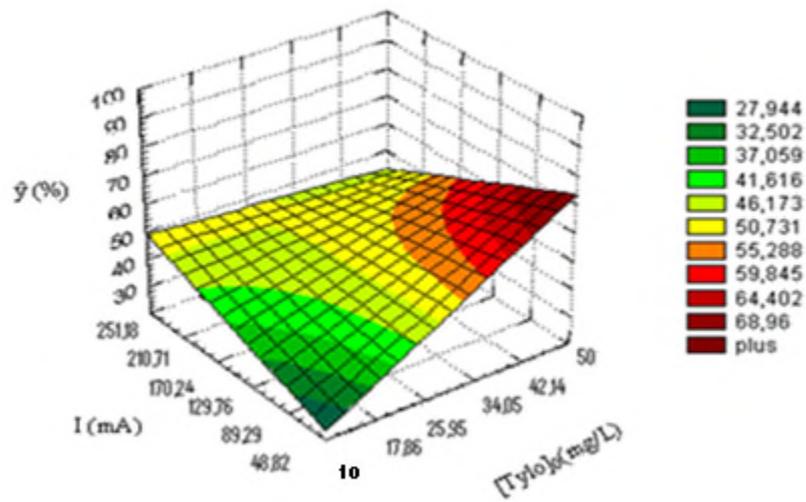
$$t_{\text{électro}} = 360 \text{ min}$$



**Figure IV.7:** Courbe Surface de réponse (a) et iso-réponses (b) dans le plan  $x_1$ : Temps d'électrolyse et  $x_2$ : Intensité du courant  
Conditions : pH=2, T=20°C,  $\omega = 360\text{tr/min}$   $[\text{Tylo}]_0 = 33,09 \text{ mg/L}$



**Figure IV.8:** Courbe Surface de réponse (a) et iso-réponses (b) dans le plan  $x_1$ : Temps d'électrolyse et  $x_3$ :  $[Tylo]_0$   
**Conditions :** pH=2, T=20°C,  $\omega$  =360tr/min, I= 240,47 mA



**Figure IV.9:** Courbe Surface de réponse (a) et iso-réponses (b) dans le plan  $x_2$ : Intensité du courant et  $x_3$ :  $[Tylo]_0$   
Conditions : pH=2, T=20°C,  $\omega$  =360tr/min,  $t_{\text{electro}}$ = 360 min

## Conclusion

Le travail entrepris dans ce mémoire avait un double objectif puisqu'il concerne l'étude cinétique d'une part, et d'autre part, la modélisation et l'optimisation du taux d'abattement de la demande chimique en oxygène suite à la dégradation de la tylosine par oxydation électrochimique sur une électrode en feutre de carbone.

Les expériences menées sur l'influence de l'intensité du courant, la concentration initiale en tylosine et la température de la solution électrolytique sur la cinétique de dégradation de ce dernier, les résultats présentés dans cette première partie nous ont permis de tirer la conclusion suivante:

- Les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus avec une intensité du courant de 250 mA pour les deux concentrations initiales 50 mg/L, 100 mg/L. L'effet de ce paramètre est très significatif pour des concentrations initiales élevées en tylosine (100 mg/L).
- L'augmentation de la concentration initiale en tylosine, influe négativement sur la vitesse de dégradation. Ce phénomène s'explique d'une part, par la saturation de la surface de l'électrode de travail par la molécule cible (tylosine) et d'autre part, par la forte concurrence entre la tylosine et les sous produits formés lors du traitement électrochimique pour la consommation des radicaux hydroxyles.
- La température de la solution électrolytique est inversement proportionnelle au taux de dégradation qu'elle que soit la concentration initiale en tylosine.
- Les résultats ont révélé que la tylosine s'adsorbe (adsorption physique) sur le feutre de carbone.

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

Les combinaisons ayant permis d'obtenir le rendement le plus élevé ( $\approx 69\%$ ) sont:

- Un pH de l'ordre de 2;
- Une température de 20 °C.
- Une vitesse d'agitation de 360 tr/min;
- Une durée d'électrolyse de 360 min
- Une intensité du courant entre 50 - 78.58 mA;
- Une concentration initiale en tylosine entre 10 - 14 mg/L.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par :

- Réalisation des tests de biodégradabilité et de toxicité sur les solutions électrolysées afin de tester la faisabilité du couplage du procédé d'oxydation électrochimique (électrode en feutre du carbone) au traitement biologique.
- il serait intéressant d'identifier ces intermédiaires et de dégager les mécanismes de dégradation de la tylosine.

## Table de Student

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

## Table de Fischer[1-2]

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

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

$V_1$  degrés de liberté au numérateur

$V_2$  degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
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
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

**Références bibliographiques**

- [1] G., Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed. Afnor Technique, 1991.
- [2] V. Kafarov.

## **Résumé**

Les principaux objectifs visés par ce travail sont: (i) le premier est l'étude de l'influence des paramètres opératoires (intensité du courant, la concentration initiale en tylosine et la température de la solution électrolytique) sur la cinétique de dégradation de la tylosine par oxydation électrochimique sur une électrode en feutre de carbone. (ii) la modélisation du taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant le plan composite centré et l'optimisation des paramètres opératoires. L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique pour la dégradation de la tylosine sur l'électrode en feutre de carbone.

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

## **Abstract**

The purpose of this work was to examine, the use of the direct electrochemical oxidation process on the carbon felt electrode, for the degradation of tylosine, organic molecule known for its persistence in the environment. The direct electrochemical oxidation was carried out in an electrochemical cell with a single compartment. The objectives of this study dealt with (i) the effects of some operating parameters such as initial concentration of tylosine, current intensity, temperature, on kinetics of the electrochemical oxidation process. (ii) the modeling of the rate of the abatement of chemical oxygen demand (COD) of organic molecule (tylosine) by the methodology of experimental design by using the Central Composite Design (CCD) and the optimization of operating parameters.

The overall results confirm the efficiency of the electrochemical oxidation process to for the degradation of recalcitrant organic compounds (tylosine) in aqueous solutions.

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